



# Nanostructuration de résines polyester insaturé par des copolymères à blocs : application aux composites SMC et BMC

Yoann Lamy

## ► To cite this version:

Yoann Lamy. Nanostructuration de résines polyester insaturé par des copolymères à blocs : application aux composites SMC et BMC. Autre. INSA de Lyon, 2012. Français. NNT : 2012ISAL0071 . tel-00812588

**HAL Id: tel-00812588**

**<https://theses.hal.science/tel-00812588>**

Submitted on 12 Apr 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## **Thèse**

# **Nanostructuration de résines polyester insaturé par des copolymères à blocs : application aux composites SMC et BMC**

### **Présentée devant**

L'institut national des sciences appliquées de Lyon

### **Pour obtenir**

Le grade de docteur

### **Formation doctorale**

École doctorale Matériaux de Lyon

Spécialité : Matériaux Polymères et Composites

### **Par**

Yoann Lamy

(Ingénieur ECPM)

Soutenue le 6 septembre 2012 devant la Commission d'examen

Jury MM.

C. Derail	Professeur, Université de Pau	Président, rapporteur
J.-F. Gérard	Professeur, INSA de Lyon	Directeur de thèse
P. Gérard	Docteur, Arkema	Examineur
F. Lortie	Maître de conférences, INSA de Lyon	Directeur de thèse
C. Peyre	MCR	Invité
C. Sinturel	Professeur, Université d'Orléans	Rapporteur

Ingénierie des Matériaux Polymères (UMR CNRS 5223), INSA de Lyon



## **Thèse**

# **Nanostructuration de résines polyester insaturé par des copolymères à blocs : application aux composites SMC et BMC**

### **Présentée devant**

L'institut national des sciences appliquées de Lyon

### **Pour obtenir**

Le grade de docteur

### **Formation doctorale**

École doctorale Matériaux de Lyon

Spécialité : Matériaux Polymères et Composites

### **Par**

Yoann Lamy

(Ingénieur ECPM)

Soutenue le 6 septembre 2012 devant la Commission d'examen

Jury MM.

C. Derail	Professeur, Université de Pau	Président, rapporteur
J.-F. Gérard	Professeur, INSA de Lyon	Directeur de thèse
P. Gérard	Docteur, Arkema	Examineur
F. Lortie	Maître de conférences, INSA de Lyon	Directeur de thèse
C. Peyre	MCR	Invité
C. Sinturel	Professeur, Université d'Orléans	Rapporteur

Ingénierie des Matériaux Polymères (UMR CNRS 5223), INSA de Lyon





# INSA Lyon - Ecoles Doctorales (2011)

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
<b>CHIMIE</b>	<b><u>CHIMIE DE LYON</u></b>  Insa : R. GOURDON	<b>Jean-Marc LANCELIN</b> Université Claude Bernard Lyon 1 Bâtiment CPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43.13.95 directeur@edchimie-lyon.fr
<b>E.E.A.</b>	<b><u>ELECTRONIQUE,</u></b> <b><u>ELECTROTECHNIQUE,</u></b> <b><u>AUTOMATIQUE</u></b>  Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN	<b>Gérard SCORLETTI</b> Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18.60.97 Fax : 04.78.43.37.17 gerard.scorletti@ec-lyon.fr
<b>E2M2</b>	<b><u>EVOLUTION, ECOSYSTEME,</u></b> <b><u>MICROBIOLOGIE, MODELISATION</u></b>  Insa : H. CHARLES	<b>Gundrun BORNETTE</b> CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bâtiment Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43.12.94 e2m2@biomserv.univ-lyon1.fr
<b>EDISS</b>	<b><u>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-</u></b> <b><u>SANTE</u></b>  Secrétariat : Safia AIT CHALAL Insa : M. LAGARDE	<b>Didier REVEL</b> Hôpital Louis Pradel Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69677 BRON Tél : 04.72.68.49.09 Fax : 04.72.35.49.16 didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr
<b>INFOMATHS</b>	<b><u>INFORMATIQUE ET</u></b> <b><u>MATHEMATIQUES</u></b>	<b>Johannes KELLENDONK</b> Université Claude Bernard Lyon 1 INFOMATHS Bâtiment Braconnier 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.44.82.94 Fax : 04.72.43.16.87 infomaths@univ-lyon1.fr
<b>Matériaux</b>	<b><u>MATERIAUX DE LYON</u></b>  Secrétariat : M. LABOUNE Tél : 71.70 Fax : 87.12 ed.materiaux@insa-lyon.fr	<b>M. Jean-Yves BUFFIERE</b> INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint-Exupéry 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43.83.18 Fax : 04.72.43.85.28 jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
<b>MEGA</b>	<b><u>MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE</u></b> <b><u>CIVIL, ACOUSTIQUE</u></b>  Secrétariat : M. LABOUNE Tél : 71.70 Fax : 87.12 mega@insa-lyon.fr	<b>M. Philippe BOISSE</b> INSA de Lyon LAMCOS Bâtiment Jacquard 27 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04.72.43.72.37 philippe.boisse@insa-lyon.fr
<b>ScSo</b>	<b><u>ScSo*</u></b>  Secrétariat : Viviane POLSINELLI Insa : J.Y. TOUSSAINT	<b>Lionel OBADIA</b> Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.69.72.76 Fax : 04.37.28.04.48 lionel.obadia@univ-lyon2.fr

\*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie



# Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères (UMR CNRS 5223) de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, en collaboration avec les sociétés Arkema, Plastic Omnium et les « filiales thermodurcissables » de Plastic Omnium, Inoplast et MCR. Merci à l'organisme OSEO qui a assuré en partie le financement de cette étude.

Je profite de ces quelques lignes pour remercier les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce projet :

- ❖ Frédéric Lortie et Jean-François Gérard, mes directeurs de thèse, ainsi que Daniel Portinha et Jean-Pierre Pascault, tous enseignants-chercheurs à l'INSA de Lyon, pour leur accueil au sein du laboratoire et leur encadrement tout au long du projet. Leur aide, ainsi que leur complémentarité auront été d'une grande utilité dans la réalisation de cette étude.
- ❖ Pierre Gérard d'Arkema pour son intérêt et sa disponibilité. Merci notamment pour la synthèse en micropilote des différents copolymères à blocs utilisés dans cette étude.
- ❖ Christophe Peyre de la société MCR à Tournon-sur-Rhône, où ont été mis en œuvre les composites BMC et SMC. Sa disponibilité, sa bonne humeur, ainsi que sa connaissance des composites et de leur procédé de fabrication auront été déterminantes dans la réussite applicative de ce projet.
- ❖ Sébastien Guyon et Christophe Wojciechowski, des sociétés Plastic Omnium et Inoplast respectivement, pour leur intérêt et leur participation à cette étude.
- ❖ Christophe Sinturel de l'Université d'Orléans et Christophe Derail de l'Université de Pau pour avoir accepté le rôle de rapporteur de ce travail, ainsi que pour ce dernier la présidence du jury.
- ❖ Béatrice Burdin, Xavier Jaurand, Annie Rivoire et Albert Perrat du Centre Technologique des Microstructures de l'Université Claude Bernard de Lyon, ainsi que Pierre Alcouffe de l'IMP, pour leur formation à la réalisation des coupes ultra-fines et à l'observation des clichés TEM.
- ❖ L'ensemble du personnel de la société MCR : la direction, le contrôle qualité, la maintenance, les opérateurs et chefs d'équipe, ainsi que tout particulièrement le service R&D. Merci notamment à Jean-Luc et à Claude pour m'avoir enseigné leur maîtrise technique des procédés BMC et SMC. Merci à Claude par ailleurs pour son aide régulière et précieuse.
- ❖ Et pour finir, et pour être sûr de n'oublier personne, tous les membres du laboratoire, enseignants-chercheurs, chercheurs, techniciens, ingénieurs, thésards, post-docs et stagiaires, qui ont contribué à rendre agréables ces années de dur labeur passées finalement extrêmement vite.



## Abréviations

add.	Additif thermoplastique [PVAc, P(MMA-co-S) ou BCP]
AF	Acide fumarique
AI	Acide isophtalique
AM	Anhydride maléique
AO	Anhydride orthophtalique
BA	Acrylate de butyle
BCC	<i>Body-centered cubic</i> / cubique centré
BCP	<i>Block copolymer</i> / copolymère à blocs
BMC	<i>Bulk moulding compound</i> / préimprégné en vrac
CGC	<i>Critical gelation concentration</i> / concentration critique de gélification
CL	Caprolactone
CMC	Concentration micellaire critique
CMT	<i>Critical micelle temperature</i> / température micellaire critique
COV	Composé organique volatil
CSR	<i>Core-shell rubber</i> / particule cœur-écorce à cœur élastomère
CTBN	Poly(butadiène-co-acrylonitrile) terminé par des groupes carboxyle
DEG	Diéthylène glycol
DMA	N,N-diméthylacrylamide
DMTA	<i>Dynamical mechanical thermal analysis</i> / analyse thermomécanique dynamique
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i> / calorimétrie différentielle à balayage
EG	Ethylène glycol
ETBN	Poly(butadiène-co-acrylonitrile) terminé par des groupes époxyde
FCC	<i>Face-centered cubic</i> / cubique à faces centrées
FV	Fibres de verre
HEMA	Méthacrylate d'hydroxyéthyle
HEX	Hexagonal
$I_p$	Indice de polymolécularité
LCST	<i>Lower critical solution temperature</i> / température critique inférieure de solution
LP	<i>Low profile</i> / ondulation de faible amplitude Si LP fait référence au retrait : retrait bien compensé Si LP fait référence à la qualité d'aspect (tendu) : bonne qualité d'aspect
LS	<i>Low shrink</i> / faible retrait Si LS fait référence au retrait : retrait partiellement compensé Si LS fait référence à la qualité d'aspect (tendu) : mauvaise qualité d'aspect
mass.	massique
MEKP	<i>Methyl ethyl ketone peroxide</i> / peroxyde de méthyléthylcétone
MMA	Méthacrylate de méthyle
$\overline{M}_n$	Masse molaire moyenne en nombre
mol.	molaire
NMP	Nitroxide-mediated radical polymerization / polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes

NPG	Néopentyle glycol
ODT	<i>Order-disorder transition</i> / transition ordre-désordre
PBA	Poly(acrylate de butyle)
PBA-b-P(BA-co-DMA)	Poly(acrylate de butyle)- <i>bloc</i> -poly(acrylate de butyle-co-diméthylacrylamide)
PBA-b-P(MMA-co-DMA)	Poly(acrylate de butyle)- <i>bloc</i> -poly(méthacrylate de méthyle-co-diméthylacrylamide)
PBO	Poly(oxyde de butylène)
PBQ	Parabenzoinone
PCL	Polycaprolactone
pcr	Pourcent résine (pour cent parts de résine)
PDMA	Poly(N,N-diméthylacrylamide)
PE	Polyéthylène
PEO	Poly(oxyde d'éthylène)
PEP	Poly(éthylène- <i>alt</i> -propylène)
PG	Propylène glycol
PHO	Poly(oxyde d'hexylène)
PI	Polyisoprène
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
P(MMA-co-S)	Poly(méthacrylate de méthyle-co-styrène)
PS	Polystyrène
PTFE	Polytétrafluoroéthylène (téflon)
PU	Polyuréthane
PVAc	Poly(acétate de vinyle)
$r_I$	Rapport molaire d'insaturations (styrène / polyester)
RIPS	<i>Reaction-induced phase separation</i> / séparation de phase induite par réaction
RMN	Résonance magnétique nucléaire
S	Styrène (motif monomère)
SANS	<i>Small-angle neutron scattering</i> / diffusion des neutrons aux petits angles
SAXS	<i>Small-angle X-ray scattering</i> / diffusion des rayons X aux petits angles
SBM	Polystyrène- <i>bloc</i> -polybutadiène- <i>bloc</i> -poly(méthacrylate de méthyle)
SEC	<i>Size exclusion chromatography</i> / chromatographie d'exclusion stérique
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i> / microscopie électronique à balayage
SMC	<i>Sheet moulding compound</i> / préimprégné en feuille
St	Styrène (monomère)
stat.	statistique (copolymère)
$T_\alpha, T_{\alpha'}, T_\beta, T_\gamma$	Températures de relaxations $\alpha, \alpha', \beta$ et $\gamma$
TBEC	<i>Tert-butylperoxy 2-ethylhexyl carbonate</i> / Monoperoxycarbonate de OO-tert-butyle et de O-(2-éthylhexyle)
TEM	<i>Transmission electron microscopy</i> / microscopie électronique à transmission
$T_g$	<i>Glass transition temperature</i> / température de transition vitreuse
$T_{ODT}$	<i>Order-disorder transition temperature</i> / température de transition ordre-désordre
UCST	<i>Upper critical solution temperature</i> / température critique supérieure de solution
UP	<i>Unsaturated polyester</i> / polyester insaturé
UPR	<i>Unsaturated polyester resin</i> / résine polyester insaturé (= résine UP)
vol.	volumique

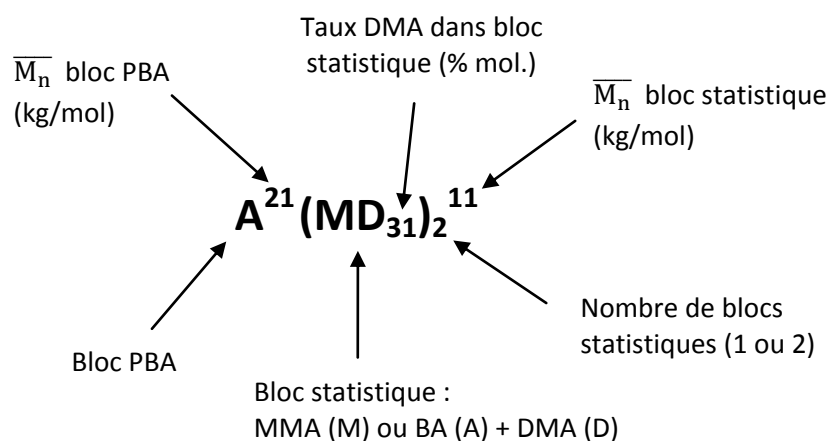
## Nomenclatures

Les différentes notations utilisées pour différencier les copolymères à blocs, les résines polyester (variation du taux de styrène), les mélanges organiques, les mélanges chargés, ainsi que les composites BMC et SMC étudiés, sont récapitulées et explicitées dans cette partie. Les différentes formes et points d'incorporation des additifs thermoplastiques dans les formulations sont évoqués, de même que les systèmes d'amorçage et les cycles de polymérisation utilisés.

Dans cette étude, tous les pourcentages indiqués sans précision particulière sont des **pourcentages massiques**. Les pourcentages volumique et molaire sont notés respectivement **% vol.**, et **% mol.** Les mélanges sont réalisés avec une précision de 1% sur la masse des différents constituants.

### ❖ Copolymères à blocs

La nomenclature utilisée pour identifier les six copolymères à blocs (BCP) utilisés dans cette étude est présentée ci-dessous :



Les lettres A, M et D correspondent respectivement aux motifs acrylate de butyle, méthacrylate de méthyle et diméthylacrylamide. Le BCP présenté ci-dessus est solide à température ambiante car ses blocs statistiques sont vitreux à cette température. Certains BCP utilisés sont en revanche des liquides de haute viscosité à température ambiante, les motifs méthacrylate de méthyle ayant été remplacés par des motifs acrylate de butyle (la  $T_g$  de chacun des blocs étant alors inférieure à 25°C).

### ❖ Résines polyester insaturé

La résine polyester insaturé (dite résine UP ou UPR), mélange de polyester insaturé et de styrène, est l'élément de base des mélanges organiques, des mélanges chargés et des composites BMC et SMC étudiés. La résine réactive ou polymérisée est notée **UPR (taux UP (% mass.) / taux St (% mass.))**. Lorsque la résine est polymérisée on parle de réseau UPR, de matrice UPR ou encore de matrice non additivée. Les résines étudiées expérimentalement proviennent de la résine commerciale Palapreg P18-03 de DSM. Cette résine contenant 65% de polyester insaturé et 35% de styrène est notée **UPR (65/35)**. Les autres résines étudiées sont obtenues par dilution de cette résine dans le styrène : la



résine **UPR (50/50)** avec 50% de styrène et la résine **UPR (40/60)** avec 60% de styrène. La résine UPR (40/60) étant choisie comme résine de référence, elle est notée plus simplement **UPR** (dans l'étude bibliographique, le terme UPR fait cependant référence à toute résine polyester).

#### ❖ **Systèmes réactifs UPR + add. / matrices**

Les mélanges de résine UPR (40/60) et d'un taux  $x$  (% mass.) d'additif thermoplastique [PVAc, P(MMA-co-S) ou BCP] sont notés **UPR + x% add.** Cette nomenclature est utilisée pour les systèmes réactifs ainsi que pour les matériaux polymérisés (matrices des composites BMC et SMC). L'additif est incorporé de façon homogène dans la résine, soit pur sous forme de poudre ou de granulés, soit dissous dans du styrène. Bien que l'étude soit principalement réalisée avec des systèmes UPR + x% add., quelques systèmes moins riches en styrène **UPR (50/50) + x% add.** sont également étudiés.

Les matrices sont polymérisées avec différents systèmes d'amorçage. En fonction du couple système d'amorçage / cycle de polymérisation utilisé, leur nomenclature est complétée de la façon suivante :

- TBEC 1pcr / 10h 90°C, 3h 120°C, 1h 180°C (3°C/min entre chaque isotherme).

→ **UPR + x% add.** (pas de modification de la nomenclature ; système de polymérisation utilisé pour les mélanges réactifs qui ne sont pas susceptibles de décanter).

- MEKP 0,1 pcr + NL-51P 0,2 pcr / 10h 90°C, 3h 120°C, 1h 180°C (3°C/min entre chaque isotherme).

→ **UPR + x% add.\*** (NL-51P est une solution d'octoate de cobalt).

Ce système d'amorçage rédox est incorporé dans les mélanges réactifs susceptibles de décanter (systèmes macroséparés). La décantation est empêchée par une gélification rapide de la résine via une décomposition rapide de l'amorceur à 90°C.

- MEKP 0,1 pcr + NL-51P 0,2 pcr / 10h 40°C, 3h 120°C, 1h 180°C (3°C/min entre chaque isotherme).

→ **UPR + x% add.\*\*** (polymérisation à  $T < T_{ODT}$  afin d'améliorer la nanostructuration de la matrice).

Les plaques de matrices sont mises en œuvre dans un moule en PTFE. Pour chaque système, la gélification et la vitrification ont lieu au cours de la première isotherme (à 90°C ou 40°C), les post-cuissons à 120°C et 180°C permettant d'atteindre un taux de conversion maximal.

Les matrices UPR (40/60) = UPR et UPR (50/50) sont étudiées en tant que références non additivées (réseaux polyester seuls). La matrice UPR (65/35) est également étudiée.

#### ❖ **Systèmes réactifs chargés (pâtes) / matrices chargées**

Les mélanges chargés sont notés **pâte + x% add.**,  $x$  (% mass.) correspondant au taux d'additif thermoplastique dans la partie organique UPR (40/60) + add. Cette nomenclature est utilisée pour les systèmes réactifs (pâtes) ainsi que pour les matériaux polymérisés (matrices chargées).

En fonction du point d'incorporation (avant ou après les charges dans le disperseur, voire après les fibres de verre dans le malaxeur) et de la forme d'incorporation de l'additif (pur sous forme de poudre ou de granulés, ou dissous dans du styrène), la nomenclature est complétée de la façon suivante :

- solution add./St avant les charges dans le disperseur → **pâte + x% add.** [BCP, PVAc, P(MMA-co-S)]
- solution BCP/St après les charges (') dans le disperseur → **pâte + x% BCP'**
- additif poudre (**p**) après les charges (') dans le disperseur → **pâte + x% add. p'** [BCP, P(MMA-co-S)]
- BCP granulés (**g**) après les charges (') dans le disperseur → **pâte + x% BCP g'**
- solution BCP/St après les fibres de verre (") dans le malaxeur → **pâte + x% BCP''**

Le système d'amorçage MEKP 0,1 pcr / NL-51P 0,2 pcr est utilisé pour la polymérisation des matrices chargées. Ce système d'amorçage permet une polymérisation rapide des pâtes à 90°C, ce qui empêche la sédimentation des charges. Le cycle de polymérisation suivant est utilisé : 10h 90°C, 3h 120°C, 1h 180°C. Les plaques de matrices chargées sont mises en œuvre dans le moule en PTFE.

Remarque : les systèmes réactifs organiques et chargés précédemment évoqués sont a priori tous homogènes en additif thermoplastique. Des **systèmes réactifs inhomogènes en BCP** sont cependant examinés au cours de l'étude du mûrissement des compounds SMC par la nanostructuration (chapitre VII). Un BCP sous forme de poudre ou de granulés est alors dispersé dans la résine UP ou dans la pâte de façon brève et à faible vitesse d'agitation. Ainsi, la majeure partie du BCP est encore insolubilisée en fin de mélange. La **lettre « i »** est **ajoutée en fin de nomenclature** pour identifier ces systèmes potentiellement inhomogènes en BCP, préparés à l'aide d'un tel procédé. Aucun système inhomogène en BCP n'a été polymérisé.

Exemple : **pâte + x% BCP p'i.**

#### ❖ **Compounds BMC et SMC / composites BMC et SMC**

Les compounds (systèmes réactifs) et les composites (matériaux polymérisés) BMC et SMC renforcés par des fibres de verre sont notés **BMC + x% add.** et **SMC + x% add.**, x (% mass.) correspondant toujours au taux d'additif thermoplastique dans la partie organique UPR (40/60) + add. La nomenclature est complétée de la même façon que dans le cas des systèmes chargés en ce qui concerne le point et la forme d'incorporation de l'additif. Bien que l'étude des composites renforcés soit principalement réalisée avec des composites BMC + x% add., quelques composites BMC à matrice UPR (50/50) + x% add. sont également étudiés et sont notés **BMC (50/50) + x% add.** Les composites BMC contenant un taux plus important de fibres de verre de longueur supérieure sont notés **BMC FV + x% add.** (25% de fibres de verre de 13 mm de longueur contre 15% de fibres de verre de 6 mm de longueur pour les BMC principalement étudiés).

L'amorceur utilisé pour la polymérisation des composites BMC et SMC est le TBEC à une concentration de 1,5 pcr. Ces composites sont mis en œuvre par compression pendant 3 minutes à 160°C.



# SOMMAIRE



# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b>	<b>23</b>
<b>CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>29</b>
<b>I.1. Résines polyester insaturé</b>	<b>32</b>
I.1.1. <i>Introduction</i>	32
I.1.2. <i>Synthèse et structure chimique du polyester insaturé</i>	33
I.1.3. <i>Différentes classes de résines UP</i>	34
I.1.4. <i>Mécanisme de réticulation des résines UP</i>	35
<b>I.2. Mélanges de résine UP et d'homopolymères</b>	<b>40</b>
I.2.1. <i>Théorie des mélanges</i>	40
I.2.2. <i>Morphologie de mélanges réactifs et de matrices conventionnels (UPR + PVAc, UPR + PMMA...)</i>	44
I.2.3. <i>Propriétés de quelques additifs thermoplastiques et d'un mélange UPR + PVAc</i>	47
<b>I.3. Compensation du retrait de la matrice UPR</b>	<b>48</b>
I.3.1. <i>Introduction</i>	48
I.3.2. <i>Mécanisme de compensation du retrait de la matrice UPR</i>	50
I.3.3. <i>Compensation du retrait de la matrice UPR par un additif thermoplastique conventionnel PVAc ou PMMA</i>	56
<b>I.4. Renforcement de la matrice UPR</b>	<b>61</b>
I.4.1. <i>Introduction</i>	61
I.4.2. <i>Exemples de renforcement de la matrice UPR</i>	62
<b>I.5. Mûrissement conventionnel de la résine UP par l'oxyde de magnésium</b>	<b>67</b>
<b>I.6. Mélanges nanostructurés de résine et de copolymères à blocs</b>	<b>73</b>
I.6.1. <i>Introduction</i>	73
I.6.2. <i>Copolymères à blocs</i>	74
I.6.3. <i>Mélanges copolymère à blocs / solvant sélectif</i>	76
I.6.4. <i>Nanostructuration de la matrice UPR par un BCP</i>	80
I.6.5. <i>Morphologie de matrices nanostructurées UPR + BCP</i>	83
I.6.6. <i>Renforcement de la matrice UPR par la nanostructuration de BCP</i>	86
<b>I.7. Composites SMC et BMC</b>	<b>90</b>

I.7.1.	<i>Aperçu général des composites SMC et BMC</i>	90
I.7.2.	<i>Constituants conventionnels des composites SMC et BMC</i>	93
I.7.3.	<i>Compensation du retrait et qualité d'aspect de composites SMC et BMC conventionnels</i>	97

## **CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES** **101**

II.1.	<b>Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)</b>	<b>104</b>
II.2.	<b>Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)</b>	<b>104</b>
II.3.	<b>Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)</b>	<b>105</b>
II.4.	<b>Rhéologie</b>	<b>105</b>
II.5.	<b>Mesure du point de gel par la méthode du tube renversé</b>	<b>107</b>
II.6.	<b>Microscopie électronique à transmission (TEM)</b>	<b>107</b>
II.7.	<b>Analyse thermomécanique dynamique (DMTA)</b>	<b>108</b>
II.8.	<b>Mesure du retrait</b>	<b>109</b>
II.8.1.	<i>Introduction</i>	109
II.8.2.	<i>Mesure du retrait linéique</i>	109
II.8.3.	<i>Mesure du retrait volumique</i>	110
II.9.	<b>Caractérisation mécanique</b>	<b>111</b>
II.9.1.	<i>Préparation des échantillons</i>	111
II.9.2.	<i>Flexion statique</i>	112
II.9.3.	<i>Choc Charpy</i>	114
II.10.	<b>Caractérisation de la qualité d'aspect</b>	<b>115</b>
II.11.	<b>Mesure des émissions par chromatographie en phase gazeuse headspace couplée spectrométrie de masse</b>	<b>115</b>

<b>CHAPITRE III : PRODUITS UTILISÉS</b>	<b>117</b>
<b>III.1. Matrices UPR + additif thermoplastique (UPR + add.)</b>	<b>119</b>
III.1.1. <i>Résine polyester insaturé</i>	120
III.1.2. <i>Additif thermoplastique conventionnel PVAc</i>	123
III.1.3. <i>Additif thermoplastique conventionnel P(MMA-co-S)</i>	125
III.1.4. <i>Copolymères à blocs</i>	127
III.1.5. <i>Systèmes d'amorçage</i>	131
<b>III.2. Composites BMC et SMC</b>	<b>132</b>
III.2.1. <i>Formulations BMC et SMC</i>	132
III.2.2. <i>Inhibiteur</i>	135
III.2.3. <i>Démoulant</i>	135
III.2.4. <i>Charges carbonate de calcium</i>	135
III.2.5. <i>Agent mouillant et dispersant</i>	136
III.2.6. <i>Agent de mûrissement</i>	138
III.2.7. <i>Fibres de verre</i>	138



<b>CHAPITRE IV : PROCÉDÉS DE RÉALISATION DES MÉLANGES RÉACTIFS ET POLYMÉRISÉS</b>	<b>139</b>
<b>IV.1. Introduction</b>	<b>142</b>
<b>IV.2. Formes d'incorporation des additifs thermoplastiques (add.)</b>	<b>143</b>
IV.2.1. <i>Formes d'incorporation envisagées en fonction du type d'additif</i>	143
IV.2.2. <i>Incorporation de l'additif via une solution dans le styrène</i>	144
IV.2.3. <i>Incorporation de l'additif à l'état pur</i>	146
<b>IV.3. Mise en œuvre des mélanges réactifs UPR + add.</b>	<b>146</b>
<b>IV.4. Elaboration des matrices UPR + add.</b>	<b>149</b>
IV.4.1. <i>Introduction</i>	149
IV.4.2. <i>Systèmes d'amorçage</i>	149
IV.4.3. <i>Cycle de polymérisation des matrices</i>	150
IV.4.4. <i>Moulage des matrices</i>	152
<b>IV.5. Formulation conventionnelle des pâtes</b>	<b>153</b>
<b>IV.6. Elaboration des matrices chargées</b>	<b>155</b>
<b>IV.7. Mise en œuvre conventionnelle des compounds BMC et SMC</b>	<b>155</b>
IV.7.1. <i>Procédé BMC pilote</i>	155
IV.7.2. <i>Procédé SMC pilote</i>	157
<b>IV.8. Incorporation des additifs BCP en procédés pilotes BMC et SMC</b>	<b>159</b>
IV.8.1. <i>Incorporation des additifs BCP en procédé BMC</i>	160
IV.8.2. <i>Incorporation d'un additif BCP en procédé SMC</i>	163
<b>IV.9. Elaboration des composites BMC et SMC</b>	<b>165</b>
IV.9.1. <i>Système d'amorçage et cycle de polymérisation des composites</i>	165
IV.9.2. <i>Moulage par compression des composites BMC</i>	165
IV.9.3. <i>Moulage par compression de composites BMC et SMC de grandes dimensions pour caractériser la qualité d'aspect</i>	167

<b>CHAPITRE V : CARACTÉRISATION DE MATRICES CONVENTIONNELLES ET NANOSTRUCTURÉES</b>	<b>169</b>
<b>V.1. Comportement rhéologique des systèmes réactifs</b>	<b>172</b>
V.1.1. <i>Introduction</i>	172
V.1.2. <i>Rhéologie des constituants des mélanges réactifs UPR + add.</i>	172
V.1.3. <i>Rhéologie des mélanges réactifs UPR + add.</i>	175
<b>V.2. Morphologie et propriétés des matrices UPR + add.</b>	<b>178</b>
V.2.1. <i>Observations préliminaires</i>	178
V.2.2. <i>Matrice UPR</i>	179
a) Morphologie de la matrice UPR	179
b) Comportement viscoélastique de la matrice UPR : mise en évidence des différentes relaxations	180
c) Retrait et propriétés mécaniques de la matrice UPR	181
V.2.3. <i>Influence du système d'amorçage</i>	182
V.2.4. <i>Matrices conventionnelles vs. matrices nanostructurées</i>	184
a) Morphologie des matrices UPR + add.	184
b) Comportement viscoélastique des matrices UPR + add.	188
c) Retrait et propriétés mécaniques des matrices UPR + add.	191
V.2.5. <i>Influence du type de BCP dans les matrices</i>	196
a) Morphologie des matrices UPR + BCP	196
b) Comportement viscoélastique des matrices UPR + BCP	199
c) Retrait et propriétés mécaniques des matrices UPR + BCP	202
V.2.6. <i>Influence du taux de styrène du réseau polyester et de la température de polymérisation des matrices</i>	204
a) Introduction	204
b) Influence du taux de styrène et de la température de polymérisation sur la nanostructuration des matrices	205
c) Influence du taux de styrène sur le comportement viscoélastique des matrices	208
d) Influence du taux de styrène sur le retrait et les propriétés mécaniques des matrices	210
<b>V.3. Conclusion</b>	<b>214</b>

<b>CHAPITRE VI : CARACTÉRISATION DE COMPOSITES BMC CONVENTIONNELS ET NANOSTRUCTURÉS</b>	<b>217</b>
<b>VI.1. Comportement rhéologique des pâtes réactives</b>	<b>220</b>
<b>VI.2. Morphologie et propriétés des composites BMC</b>	<b>223</b>
VI.2.1. <i>Introduction</i>	223
VI.2.2. <i>Influence de la présence des charges et des fibres de verre</i>	225
a) Influence des charges et des fibres de verre sur la nanostructuration de la matrice	225
b) Influence des charges et des fibres de verre sur la compensation du retrait du matériau	226
c) Influence des charges et des fibres de verre sur les propriétés mécaniques du matériau	227
d) Conclusion sur l'influence des charges et des fibres de verre	229
VI.2.3. <i>Matrice chargée conventionnelle vs. matrice chargée nanostructurée</i>	230
VI.2.4. <i>Composites BMC conventionnels vs. composites BMC nanostructurés</i>	232
a) Morphologie des composites BMC + add.	232
b) Comportement viscoélastique des composites BMC + add.	235
c) Retrait et propriétés mécaniques des composites BMC + add.	236
VI.2.5. <i>Influence du type de BCP dans les composites BMC</i>	238
a) Morphologie des composites BMC + BCP	238
b) Retrait et propriétés mécaniques des composites BMC + BCP	241
VI.2.6. <i>Influence du taux de styrène du réseau polyester dans les composites BMC</i>	246
a) Influence du taux de styrène sur la nanostructuration de la matrice au sein des composites BMC	246
b) Influence du taux de styrène sur le retrait et les propriétés mécaniques des composites BMC	248
VI.2.7. <i>Influence du taux de fibres de verre dans les composites BMC</i>	250
VI.2.8. <i>Influence du point et de la forme d'incorporation du BCP au cours de la mise en œuvre des compounds BMC</i>	251
a) Cas d'un BCP caoutchoutique incorporé en solution dans le styrène avant les charges, après les charges et après les fibres de verre	251
b) Cas de BCP solides incorporés en solution dans le styrène avant les charges et en masse après les charges	253
VI.2.9. <i>Qualité d'aspect et émissions de composites BMC</i>	255
<b>VI.3. Conclusion</b>	<b>257</b>

<b>CHAPITRE VII :</b>	
<b>COMPOSITES SMC : LA NANOSTRUCTURATION, UNE ALTERNATIVE AU MÛRISSEMENT PAR L'OXYDE DE MAGNÉSIUM ?</b>	<b>261</b>
<b>VII.1. Mûrissement conventionnel par l'oxyde de magnésium</b>	<b>265</b>
VII.1.1. <i>Evolution des propriétés rhéologiques d'une pâte conventionnelle additivée de PVAc et d'oxyde de magnésium avec le temps</i>	265
VII.1.2. <i>Réalisation d'un composite SMC conventionnel additivé de PVAc et mûri par l'oxyde de magnésium</i>	267
<b>VII.2. Mûrissement par nanostructuration au cours de la dissolution progressive d'un BCP dans la résine UP</b>	<b>268</b>
VII.2.1. <i>Dissolution sans agitation de BCP sous forme de poudre ou de granulés dans la résine UP seule</i>	269
VII.2.2. <i>Dissolution sans agitation de BCP sous forme de poudre ou de granulés dans la pâte</i>	270
<b>VII.3. Mûrissement au cours du refroidissement par nanostructuration d'un BCP en solution à chaud dans la résine UP</b>	<b>274</b>
VII.3.1. <i>Comportement rhéologique d'un système réactif UPR + BCP avec la fréquence</i>	275
VII.3.2. <i>Comportement rhéologique des systèmes réactifs UPR + add. avec la température</i>	276
a) <i>Influence du type d'additif sur le comportement rhéologique des systèmes réactifs UPR + add.</i>	276
b) <i>Influence de différents paramètres sur le comportement rhéologique des systèmes réactifs UPR + BCP</i>	279
VII.3.3. <i>Comportement rhéologique des pâtes avec la température</i>	283
a) <i>Influence du type d'additif sur le comportement rhéologique des pâtes</i>	283
b) <i>Influence de différents paramètres sur le comportement rhéologique des pâtes + BCP</i>	285
VII.3.4. <i>Réalisation d'un composite SMC mûri par la nanostructuration d'un BCP</i>	289
<b>VII.4. Conclusion</b>	<b>291</b>
 <b>CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES</b>	 <b>295</b>
 <b>ANNEXES</b>	 <b>305</b>
 <b>RÉFÉRENCES</b>	 <b>319</b>



# INTRODUCTION GÉNÉRALE



Les composites SMC (sheet moulding compounds) et BMC (bulk moulding compounds) sont des composites de grande diffusion. Ils présentent de nombreux avantages : rigidité, légèreté, résistance à la corrosion, stabilité thermomécanique, isolation électrique... Ils sont utilisés dans de nombreux domaines : transport (voitures, camions, trains, véhicules agricoles...), sanitaire (baignoires, bacs de douche, éviers...), construction (citernes...), dans les appareils domestiques (grille-pains, fers à repasser, moules à gaufres...), en tant que coffrets électriques...

Les pièces SMC sont moulées par compression et se présentent en général sous forme de larges panneaux. Les pièces BMC sont moulées par injection thermodurcissable classique, ou par injection dans un moule semi-fermé suivie d'une phase de compression. Elles sont de plus faibles dimensions que leurs homologues SMC, mais peuvent prendre cependant des formes plus complexes en raison de leur procédé de moulage.

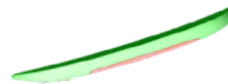
Cette étude s'intéresse plus particulièrement à l'utilisation de ces composites dans le domaine automobile. Une qualité d'aspect irréprochable en termes de tendu de surface est indispensable en ce qui concerne les pièces visibles (panneaux de carrosserie SMC notamment), un bon tendu correspondant à une ondulation de très faible amplitude de la surface de la pièce. Les pièces cachées nécessitant de meilleures performances mécaniques sont dites semi-structurelles, la qualité de l'aspect de surface étant ici secondaire. Quelques exemples de pièces SMC et BMC utilisées dans le domaine automobile sont fournis ci-dessous :



**SMC carrosserie**  
(hayon)



**SMC semi-structurel**  
(plancher)



**BMC**  
(becquet)



**BMC semi-structurel**  
(support d'aile)

**Figure :** Exemples de pièces composites SMC et BMC utilisées dans le secteur automobile.

Ces composites sont en compétition avec l'acier et l'aluminium dans le domaine automobile. Ils sont cependant plus légers que ces matériaux métalliques et permettent le moulage de formes plus complexes.

La matrice thermodurcissable des composites SMC et BMC est souvent constituée d'une résine polyester insaturé (UPR) mélangée à un additif thermoplastique (add.), comme le poly(acétate de vinyle) (PVAc) ou le poly(méthacrylate de méthyle-co-styrène) [P(MMA-co-S)], afin d'en compenser le retrait. Ces composites contiennent en général du carbonate de calcium en tant que charges et des fibres de verre coupées en tant qu'agent de renforcement. Néanmoins, la relative fragilité de tels composites reste problématique. Les compounds SMC doivent présenter par ailleurs une viscosité très élevée lors de leur moulage, afin d'être aisément découpés et placés dans le moule. Pour cette raison, ils passent par une étape préalable de mûrissement par réaction de la résine UP avec un oxyde métallique tel que l'oxyde de magnésium (MgO) communément appelé magnésie. Ce mûrissement conventionnel via MgO est cependant relativement lent, un stockage de trois à cinq jours du compound à température ambiante étant nécessaire avant l'étape de moulage.



Or, de récents travaux ont montré qu'un type de copolymères à blocs (BCP) acryliques était capable de s'auto-assembler dans une résine polyester insaturé pour conduire à une résine dite « nanostructurée ». Ces BCP sont composés d'un bloc poly(acrylate de butyle) (PBA) ségrégué dans la résine et d'un ou deux autres blocs à teneur suffisamment élevée en diméthylacrylamide (DMA) pour assurer leur miscibilité dans cette dernière jusqu'à la fin de la polymérisation. Le réseau polyester est ainsi nanostructuré par des micelles à cœur élastomère poly(acrylate de butyle) [Serrano *et al.*, 2008].

Cette étude a pour objectif d'évaluer le potentiel de BCP de types PBA-b-P(BA-co-DMA) et PBA-b-P(MMA-co-DMA) en tant qu'additifs multifonctionnels nanostructurant la matrice polyester insaturé de composites SMC et BMC. Via la ségrégation du bloc PBA en nanodomaines élastomères, ces BCP pourraient intervenir comme agents renforçants et anti-retrait dans les composites SMC et BMC, ainsi qu'en tant qu'agents de mûrissement des compounds SMC. Ces nouveaux additifs nanostructurants sont substitués et comparés aux additifs anti-retrait conventionnels PVAc et P(MMA-co-S). La nanostructuration pourrait engendrer un renforcement des composites (énergie de rupture), ainsi qu'une amélioration de la compensation du retrait et de la qualité d'aspect (tendu de surface) de ces derniers. Le module d'élasticité est également étudié, les nanodomaines élastomères ne devant pas engendrer de diminution conséquente de la rigidité des composites. La nanostructuration des BCP dans la résine UP réactive pouvant entraîner par ailleurs une importante augmentation de la viscosité (formation d'un gel), ces additifs pourraient peut-être constituer des agents de mûrissement plus efficaces que l'oxyde de magnésium.

Le comportement rhéologique de systèmes réactifs organiques et chargés (pâtes) est étudié avec pour objectif l'incorporation des BCP dans les formulations SMC et BMC en procédés pilotes et industriels. Une étude des matrices UPR + add. [PVAc, P(MMA-co-S) ou BCP] est réalisée, avant de s'intéresser aux composites chargés et renforcés par des fibres de verre. La compensation du retrait et les propriétés mécaniques (module d'élasticité, énergie de rupture en flexion, résistance au choc) de matrices et de composites BMC sont corrélées aux différentes morphologies observées. L'influence du type d'additif et de sa concentration dans la matrice est examinée. Quelques matrices chargées sont également étudiées afin de dissocier l'influence des charges de celle des fibres de verre. Les composites SMC sont uniquement étudiés dans le cadre de l'étude du mûrissement par la nanostructuration, la morphologie et les propriétés des matériaux chargés et renforcés étant examinées à l'aide de composites BMC plus faciles à mettre en œuvre.

L'étude bibliographique exposée dans le premier chapitre aborde dans un premier temps les résines polyester insaturé, puis les mélanges de résine UP et d'homopolymères, le cas des additifs anti-retrait PVAc et PMMA étant particulièrement étudié. La compensation du retrait de la matrice UPR par ces additifs thermoplastiques conventionnels est ensuite présentée, un mécanisme général de compensation du retrait étant fourni en premier lieu. Un état de l'art sur le renforcement des réseaux UPR est exposé par la suite. Le mûrissement conventionnel d'une résine UP par l'oxyde de magnésium (MgO) est alors détaillé, mécanisme à l'appui. On s'intéresse ensuite aux mélanges nanostructurés de résine et de copolymères à blocs. Les systèmes réactifs forment des gels à partir d'une certaine concentration en BCP, la concentration critique de gélification (CGC). La technique de nanostructuration d'un réseau UPR par un BCP est décrite. Les différents types de BCP nanostructurant les réseaux polyester à ce jour sont exposés (avec morphologie des matrices à l'appui), quelques renforcements étant également communiqués. Les composites SMC et BMC sont

présentés pour finir. Un aperçu général de ces composites est donné, leurs constituants conventionnels étant présentés par la suite. L'influence du taux de charges et du type d'additif thermoplastique sur la compensation du retrait ainsi que sur la qualité d'aspect de composites conventionnels est finalement exposée.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail, les conditions expérimentales étant également indiquées.

Le troisième chapitre a pour but de préciser la structure des composés utilisés dans cette étude. Les composés utilisés pour l'élaboration des matrices sont exposés dans un premier temps. Les formulations BMC et SMC utilisées sont présentées par la suite. Les éléments supplémentaires incorporés pour obtenir ces systèmes complètement formulés sont décrits pour finir.

Le quatrième chapitre présente les différents procédés utilisés dans cette étude pour élaborer les matrices UPR + add. et les matrices chargées (échelle du laboratoire), ainsi que les composites BMC et SMC (échelle pilote). Les éventuelles contraintes rhéologiques à respecter lors de l'élaboration des compounds sont précisées. Les procédés conventionnels de mise en œuvre des compounds BMC et SMC ont dû être adaptés aux augmentations de viscosités engendrées par l'incorporation des BCP. Les différents procédés d'incorporation des BCP, optimisés en fonction de la forme et du point d'incorporation de ces additifs, sont fournis.

Le cinquième chapitre se concentre sur l'étude des matrices UPR + add. Une fois le comportement rhéologique des systèmes réactifs examiné, différentes matrices conventionnelles [UPR + PVAc, UPR + P(MMA-co-S)] et nanostructurées [UPR + BCP] sont comparées au niveau de leur morphologie, de leur compensation du retrait et de leurs propriétés mécaniques. L'influence du type de BCP et du taux de styrène du réseau polyester est étudiée. L'influence de la température de polymérisation sur la qualité de la nanostructuration est également déterminée.

Les composites BMC sont étudiés au sixième chapitre. Le comportement rhéologique des pâtes chargées est tout d'abord exposé, ce qui permet entre autres de déterminer la compatibilité du BCP avec les procédés industriels de mise en œuvre BMC et SMC. La morphologie et les propriétés (compensation du retrait et propriétés mécaniques) de composites BMC conventionnels et nanostructurés sont ensuite discutées, quelques matrices chargées étant également considérées. L'influence de différents paramètres comme le type de BCP, le taux de styrène du réseau polyester, le taux de fibres de verre et le point d'incorporation du BCP est étudiée. La qualité d'aspect de composites conventionnels et nanostructurés est finalement examinée.

Le septième et dernier chapitre s'intéresse au mûrissement du compound SMC par la nanostructuration d'un BCP dans la résine UP. Deux stratégies sont étudiées : la dissolution progressive d'un BCP (sous forme de poudre ou de granulés) dans le compound à température ambiante et le refroidissement d'un compound homogène en BCP mis en œuvre à 60°C. Le mûrissement conventionnel d'un compound SMC additivé de PVAc par l'oxyde de magnésium (MgO) est étudié en tant que référence. Les propriétés rhéologiques de systèmes réactifs organiques et chargés (pâtes) sont examinées. Les compounds SMC mis en œuvre sont caractérisés (tenue mécanique, imprégnation des fibres de verre...) et polymérisés afin d'analyser leur qualité d'aspect.



# **CHAPITRE I**

# **BIBLIOGRAPHIE**



# I. BIBLIOGRAPHIE

<b>I.1.</b>	<b>Résines polyester insaturé</b>	<b>32</b>
I.1.1.	<i>Introduction</i>	32
I.1.2.	<i>Synthèse et structure chimique du polyester insaturé</i>	33
I.1.3.	<i>Différentes classes de résines UP</i>	34
I.1.4.	<i>Mécanisme de réticulation des résines UP</i>	35
<b>I.2.</b>	<b>Mélanges de résine UP et d'homopolymères</b>	<b>40</b>
I.2.1.	<i>Théorie des mélanges</i>	40
I.2.2.	<i>Morphologie de mélanges réactifs et de matrices conventionnels (UPR + PVAc, UPR + PMMA...)</i>	44
I.2.3.	<i>Propriétés de quelques additifs thermoplastiques et d'un mélange UPR + PVAc</i>	47
<b>I.3.</b>	<b>Compensation du retrait de la matrice UPR</b>	<b>48</b>
I.3.1.	<i>Introduction</i>	48
I.3.2.	<i>Mécanisme de compensation du retrait de la matrice UPR</i>	50
I.3.3.	<i>Compensation du retrait de la matrice UPR par un additif thermoplastique conventionnel PVAc ou PMMA</i>	56
<b>I.4.</b>	<b>Renforcement de la matrice UPR</b>	<b>61</b>
I.4.1.	<i>Introduction</i>	61
I.4.2.	<i>Exemples de renforcement de la matrice UPR</i>	62
<b>I.5.</b>	<b>Mûrissement conventionnel de la résine UP par MgO</b>	<b>67</b>
<b>I.6.</b>	<b>Mélanges nanostructurés de résine et de copolymères à blocs</b>	<b>73</b>
I.6.1.	<i>Introduction</i>	73
I.6.2.	<i>Copolymères à blocs</i>	74
I.6.3.	<i>Mélanges copolymère à blocs / solvant sélectif</i>	76
I.6.4.	<i>Nanostructuration de la matrice UPR par un BCP</i>	80
I.6.5.	<i>Morphologie de matrices nanostructurées UPR + BCP</i>	83
I.6.6.	<i>Renforcement de la matrice UPR par la nanostructuration de BCP</i>	86
<b>I.7.</b>	<b>Composites SMC et BMC</b>	<b>90</b>
I.7.1.	<i>Aperçu général des composites SMC et BMC</i>	90
I.7.2.	<i>Constituants conventionnels des composites SMC et BMC</i>	93
I.7.3.	<i>Compensation du retrait et qualité d'aspect de composites SMC et BMC conventionnels</i>	97

L'étude bibliographique présentée dans ce chapitre aborde dans un premier temps les résines polyester insaturé, puis les mélanges de résine UP et d'homopolymères, le cas des additifs anti-retrait PVAc et PMMA étant particulièrement étudié. La compensation du retrait de la matrice UPR par ces additifs thermoplastiques conventionnels est ensuite présentée, un mécanisme général de compensation du retrait étant fourni en premier lieu. Un état de l'art sur le renforcement des réseaux UPR est exposé par la suite. Le mûrissement conventionnel d'une résine UP par l'oxyde de magnésium (MgO) est alors détaillé, mécanisme à l'appui. On s'intéresse ensuite aux mélanges nanostructurés de résine et de copolymères à blocs. Les systèmes réactifs forment des gels à partir d'une certaine concentration en BCP, la concentration critique de gélification (CGC). La technique de nanostructuration d'un réseau UPR par un BCP est décrite. Les différents types de BCP nanostructurant les réseaux polyester à ce jour sont exposés (avec morphologie des matrices à l'appui), quelques renforcements étant également communiqués. Les composites SMC et BMC sont présentés pour finir. Un aperçu général de ces composites est donné, leurs constituants conventionnels étant présentés par la suite. L'influence du taux de charges et du type d'additif thermoplastique sur la compensation du retrait ainsi que sur la qualité d'aspect de composites conventionnels est finalement exposée.

## I.1. Résines polyester insaturé

Après une introduction générale sur les résines UP, la synthèse et la structure chimique du prépolymère polyester insaturé sont discutées. Les différentes classes de résines UP sont présentées par la suite. Le mécanisme de réticulation de ces résines, donnant lieu à des réseaux particulièrement hétérogènes, est finalement détaillé.

### I.1.1. Introduction

Les résines polyester insaturé (UPR) sont constituées d'un prépolymère **polyester insaturé** (UP) dissous dans un solvant réactif, le **styrène** (St). Elles sont notées **UPR (taux UP / taux St)**.

Le polyester insaturé est l'agent réticulant. Le nombre d'insaturations vinyliques par molécule de polyester varie en fonction de la composition et de la masse molaire de ce dernier, l'ordre de grandeur étant d'une dizaine d'insaturations (fonctionnalité de 20 dans ce cas).

Le styrène (fonctionnalité de 2) procure à la résine une réactivité élevée (cinétique de polymérisation rapide en cas de décomposition rapide de l'amorceur), ainsi qu'une fluidité suffisante pour permettre son écoulement à température ambiante [Zaske *et al.*, 1998].

La production industrielle des résines UP se développe à partir des années 1950 lorsqu'il fut découvert que ces résines, une fois renforcées par des fibres de verre, conduisent à des composites légers présentant de bonnes propriétés mécaniques. De nos jours, ces résines sont utilisées à travers différents procédés pour la fabrication d'articles divers renforcés par des fibres de verre (matériaux pour le BTP, citernes, réservoirs, coques de bateaux, carrosseries de véhicules... mis en œuvre par moulage au contact, procédé SMC ou BMC, enroulement filamentaire, RTM, pultrusion...), mais aussi non renforcés (liants dans le béton, gelcoats...) [Zaske *et al.*, 1998].

La composition du polyester insaturé joue un rôle important sur les propriétés de la matrice UPR mais le taux de styrène est également essentiel. Le rapport molaire d'insaturations ( $r_1$ ) d'une résine UP correspond au rapport entre le nombre de fonctions vinyle du styrène et le nombre de fonctions vinyle du polyester :

$$r_1 = \frac{C = C_{\text{styrène}}}{C = C_{\text{UP}}} \quad \text{Equation I.1}$$

Le rapport molaire d'insaturations est indicateur de la densité de réticulation du réseau polyester. Le polyester étant l'agent réticulant, plus  $r_1$  est faible, plus la densité de réticulation du réseau est élevée.

Les résines UP commerciales contiennent en général environ 35% de styrène [UPR (65/35)]. En procédés SMC et BMC, une certaine quantité de styrène supplémentaire est ajoutée afin d'obtenir une résine chargée et formulée (appelée pâte) de viscosité suffisamment faible pour être acheminée par écoulement et imprégner efficacement les fibres de verre à température ambiante. La majeure partie du styrène additionnel est souvent apportée lors de l'incorporation de l'additif anti-retrait généralement dissous au préalable dans ce monomère. La matrice UPR des composites BMC et SMC est ainsi composée au final d'environ 60% de styrène [UPR (40/60)].

### I.1.2. Synthèse et structure chimique du polyester insaturé

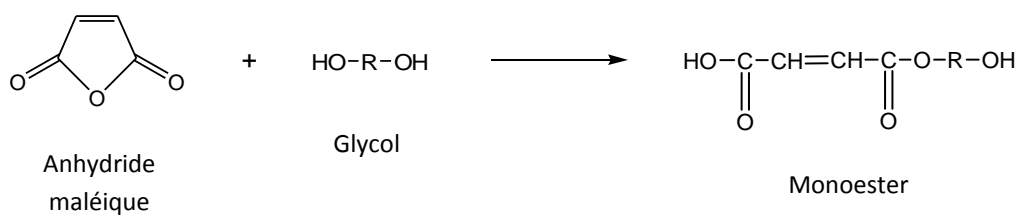
Le prépolymère polyester insaturé est synthétisé par **polycondensation** en masse à température élevée d'un ou plusieurs glycols avec un ou plusieurs diacides ou anhydrides d'acide. L'anhydride maléique étant couramment utilisé, l'exemple de la réaction d'un glycol sur ce dernier est fourni en **Figure I.1**. Cette réaction de polyestérification peut être décomposée en deux étapes : la formation d'un monoester par addition du glycol sur l'anhydride et la polycondensation du monoester [Yang *et al.*, 1997A]. La vapeur d'eau produite est évacuée du milieu réactionnel, afin de déplacer l'équilibre de la réaction dans le sens de la polycondensation [Zaske *et al.*, 1998].

Cependant, la structure chimique du prépolymère UP, présentée de façon simplifiée en **Figure I.1**, est en réalité relativement complexe en raison de nombreuses réactions secondaires. Des réactions d'isomérisation, d'Ordelt, de transestérification et de déshydratation du glycol ont été rapportées [Fradet *et al.*, 1989 ; Yang *et al.*, 1997A].

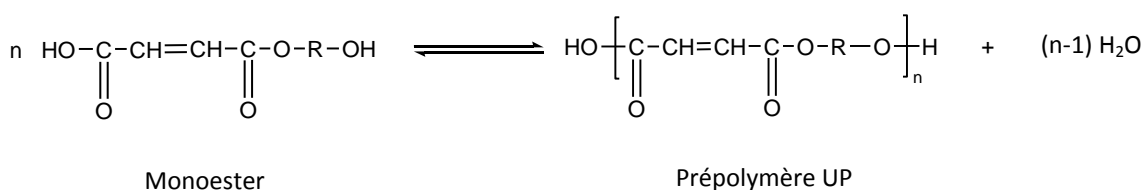
La **réaction d'isomérisation** a lieu au cours de la réaction de formation du monoester [Yang *et al.*, 1997A]. Cette réaction secondaire est très importante car le groupe fumarate formé (isomère trans) est beaucoup plus réactif que le groupe maléate (isomère cis) au cours de la réticulation de la résine [Zaske *et al.*, 1998].

La **réaction d'Ordelt** est une réaction de saturation des doubles liaisons C=C par un groupe glycol, qui a lieu principalement au cours de la réaction d'isomérisation du monoester [Yang *et al.*, 1997A]. Les groupes glycol ayant saturé une double liaison C=C peuvent réagir au cours de la polycondensation avec les fonctions acide, ce qui peut conduire à des **structures ramifiées très complexes**. D'après Yang [Yang *et al.*, 1997A], le prépolymère final compte la plupart du temps uniquement de courtes ramifications, la majorité étant constituée de simples groupes glycol et le reste de triades glycol-acide-glycol. Les branchements sont donc généralement terminés par une fonction alcool, la chaîne principale pouvant être terminée par une fonction alcool ou acide carboxylique.





Formation du monoester



Polycondensation du monoester

**Figure I.1.** Synthèse du prépolymère polyester insaturé par polycondensation d'un monoester issu de l'addition d'un glycol sur l'anhydride maléique [Yang *et al.*, 1997A].

### I.1.3. Différentes classes de résines UP

Les résines UP peuvent être classées en différentes catégories en fonction de la composition du polyester. Les résines UP pure maléiques, orthophtaliques et isophtaliques font partie des UPR les plus courantes.

Une résine UP est dite :

- **pure maléique** si le polyester est synthétisé à partir d'anhydride maléique (ou d'acide maléique ou fumarique) et d'un ou plusieurs glycols.
- **orthophtalique** si le polyester est synthétisé à partir d'un mélange d'anhydride maléique et d'anhydride orthophtalique (ou des diacides correspondants), ainsi que d'un ou plusieurs glycols.
- **isophtalique** si le polyester est synthétisé à partir d'un mélange d'anhydride maléique (ou des diacides correspondants) et d'acide isophtalique, ainsi que d'un ou plusieurs glycols.

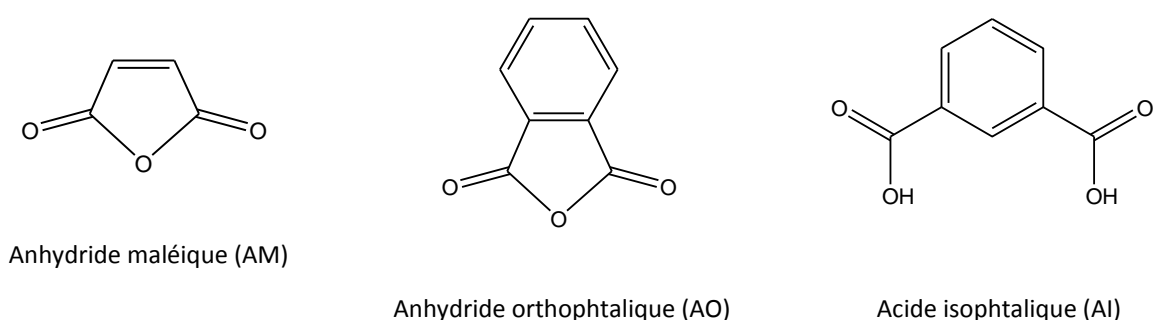
L'anhydride maléique, l'anhydride orthophtalique et l'acide isophtalique, couramment utilisés pour synthétiser ces différents types de résines UP, sont représentés en **Figure I.2**. Le propylène glycol, l'éthylène glycol, le néopentyle glycol, le diéthylène glycol et le dipropylène glycol font partie des glycols les plus utilisés [Zaske *et al.*, 1998]. Quelques-uns de ces glycols sont représentés en **Figure I.3**.

Les anhydrides et diacides saturés, ainsi que les glycols de masses molaires élevées (éventuellement linéaires) comme le diéthylène glycol, augmentent la masse molaire entre les doubles liaisons C=C du polyester et sont par conséquent des allongeurs de chaînes du réseau UPR au même titre que le

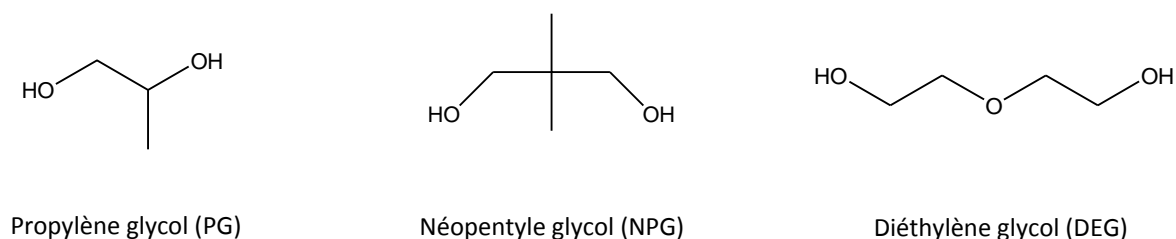
styrène. La présence d'allongeurs de chaînes sur le polyester insaturé entraîne une diminution de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du réseau via une diminution de sa densité de réticulation [Melot *et al.*, 1994]. Une augmentation du taux de styrène peut cependant entraîner une augmentation de la  $T_g$  du réseau, lorsque l'influence de la composition est plus importante que celle de la densité de réticulation sur cette propriété [Cook *et al.*, 1974].

A titre d'exemple, les réseaux pur maléiques AM/PG font partie des réseaux UPR les plus densément réticulés ( $T_g$  élevée), alors que les réseaux orthophtaliques AM/AO/DEG font partie des réseaux polyester les plus faiblement réticulés (si les quantités d'allongeurs de chaînes anhydride orthophtalique et diéthylène glycol sont importantes, leur  $T_g$  peut être relativement faible).

Différents réseaux UPR peuvent être comparés en termes de densité de réticulation via leur rapport molaire d'insaturations ( $r_1$ ). A titre d'exemple, une résine pure maléique AM/PG possède un rapport molaire d'insaturations de 0,8 à 35% de styrène et de 2,3 à 60% de styrène.



**Figure I.2.** Anhydrides et diacide couramment utilisés pour la synthèse du prépolymère polyester insaturé.



**Figure I.3.** Glycols couramment utilisés pour la synthèse du prépolymère polyester insaturé.

#### I.1.4. Mécanisme de réticulation des résines UP

Les réactions mises en jeu au cours de la réticulation des résines UP sont décrites après avoir discuté du système d'amorçage. On s'intéresse également à l'évolution de la morphologie du système réactif jusqu'au point de gel. La vitrification, le taux de conversion après polymérisation de la résine, ainsi que les hétérogénéités du réseau polyester obtenu sont finalement discutés.

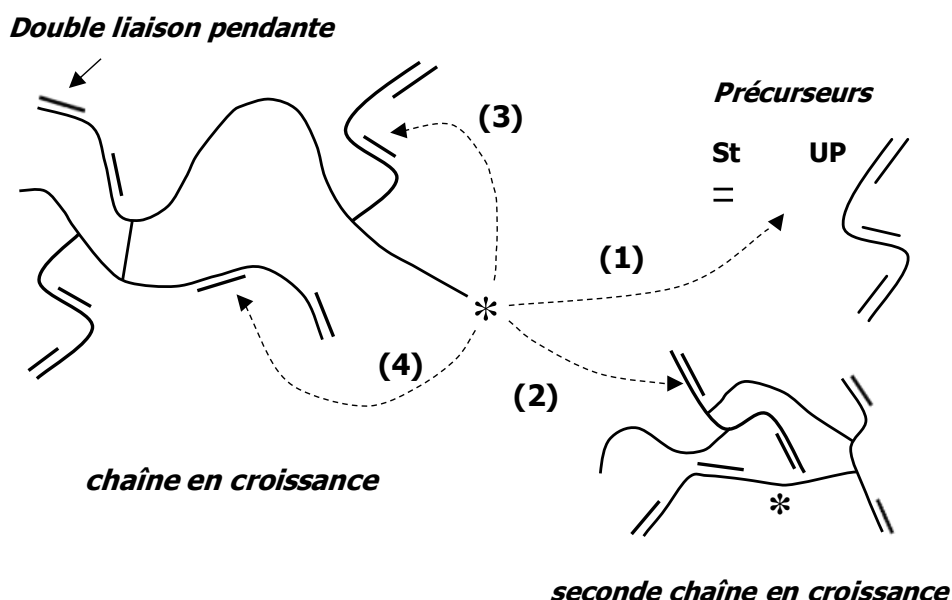
#### ❖ Systèmes d'amorçage utilisés pour la réticulation des résines UP

Un amorceur de type peroxyde est utilisé pour la polymérisation des résines UP. Le peroxyde, dont la température (de début) de décomposition peut varier de 20°C à 140°C en fonction de sa nature chimique, est sélectionné en fonction de la température et de la cinétique de polymérisation souhaitées. Lorsque l'on désire stocker un compound à température ambiante avant de mouler le composite, un amorceur stable à 25°C doit être incorporé (cas des composites BMC et SMC). Dans le cas contraire, un catalyseur peut être associé à certains peroxydes afin de former un système d'amorçage rédox se décomposant à plus basse température. Le système d'amorçage peroxyde de méthyléthylcétone (amorceur MEKP) / octoate de cobalt (catalyseur), permettant une polymérisation rapide de la résine à température ambiante, est couramment utilisé à cet effet.

L'**amorçage thermique** (peroxyde seul) est utilisé industriellement dans le cas d'une polymérisation rapide à température élevée du composite (procédés SMC et BMC, pultrusion...). L'**amorçage rédox** est utilisé dans le cas d'une polymérisation relativement lente à température ambiante (moulage au contact, RTM...) [Zaske *et al.*, 1998]. Dans le cas d'une polymérisation à basse température, une post-cuisson à l'étuve peut être réalisée par la suite pour atteindre un taux de conversion maximal.

#### ❖ Réactions mises en jeu au cours de la réticulation des résines UP

Les résines UP polymérisent en masse par copolymérisation radicalaire des groupes fumarate (et maléate) du polyester avec le styrène. La **Figure I.4** représente les différentes réactions radicalaires possibles d'une chaîne en croissance, la liaison formée pouvant être de type polyester-polyester, polyester-styrène, styrène-polyester ou encore styrène-styrène. Le centre actif d'une chaîne en croissance peut réagir par réaction intermoléculaire avec un des précurseurs du réseau styrène ou polyester (1), ou avec une autre chaîne en croissance (ou désactivée par terminaison) (2). Mais il peut également réagir sur une double liaison pendante de sa propre molécule par réaction intramoléculaire dite de cyclisation (3,4) [Pascault *et al.*, 2002].



**Figure I.4.** Mécanisme de polymérisation d'une résine UP : les réactions intermoléculaires (1,2) et intramoléculaires (3,4) mises en jeu (les molécules des précurseurs styrène (St) et polyester insaturé (UP) ont été volontairement simplifiées) [Pascault *et al.*, 2002].

Le styrène, en tant qu'allongeur de chaîne, forme des ponts de masses molaires variables (en fonction du nombre de motifs styrène impliqués) entre les motifs polyester. Les réactions polyester-polyester intramoléculaires et intermoléculaires peuvent engendrer des mailles entièrement constituées de polyester.

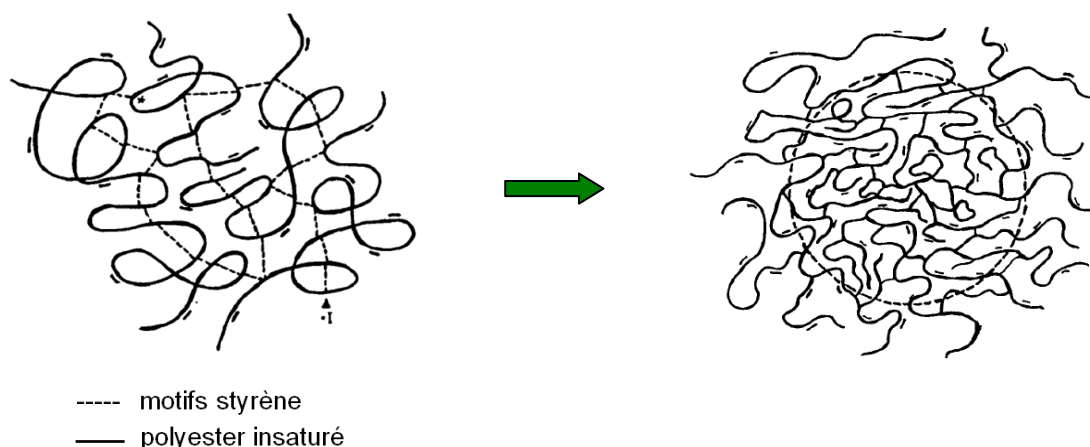
Dans le cas d'une résine UP AM/PG, aux faibles taux de styrène ( $r_1 \approx 1$ ) le taux de conversion du polyester est similaire à celui du styrène tout au long de la polymérisation, alors qu'aux taux de styrène supérieurs ( $r_1 > 2$ ) les insaturations du polyester sont plus consommées que celles du styrène en début de réaction et inversement en fin de réaction [Yang *et al.*, 1988].

#### ❖ Formation de microgels au cours de la réticulation des résines UP

La copolymérisation UP / St étudiée précédemment conduit à faible taux de conversion (< 5% [Huang *et al.*, 1994]) à la formation locale de domaines microscopiques réticulés gonflés de polyester et de styrène, appelés microgels [Yang *et al.*, 1988 ; Huang *et al.*, 1994 ; Ruffier *et al.*, 1996]. Leur mécanisme de formation est représenté de façon simplifiée en **Figure I.5**.

La fonctionnalité moyenne de la résine étant strictement supérieure à 2, une réticulation a lieu. Or, une polymérisation radicalaire classique étant caractérisée par une vitesse d'amorçage faible devant la vitesse de polymérisation, les microgels sont formés localement dans le milieu et sont donc bien individualisables. Ce type de réticulation contraste avec une polymérisation par étapes qui est beaucoup plus homogène (réticulation d'une résine époxyde par exemple).

Les microgels formés au cours de la polymérisation des résines UP sont définis par Yang [Yang *et al.*, 1988] comme des chaînes primaires de polymérisation (chaque radical est à l'origine d'un microgel), les réactions intermoléculaires entre chaînes en croissance étant peu probables au début de la polymérisation. Les microgels sont des domaines fortement réticulés en raison de la présence de nombreuses réactions de cyclisation qui ne participent pas à l'élaboration du macroréseau.

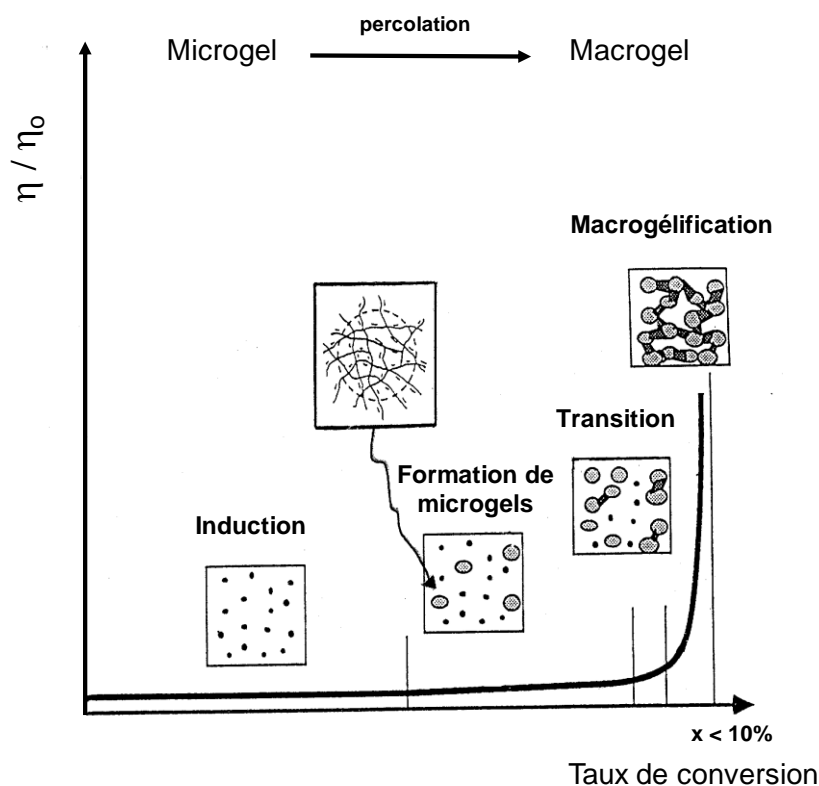


**Figure I.5.** Représentation simplifiée de la formation d'un microgel au cours de la polymérisation d'une résine UP [Yang *et al.*, 1988].

#### ❖ Mécanisme de gélification des résines UP

Un mécanisme de gélification des résines UP, proposé par Yang [Yang *et al.*, 1991] et repris par Pascault [Pascault *et al.*, 2002], est présenté en **Figure I.6**.

L'évolution de la viscosité jusqu'au point de gel est corrélée à l'évolution morphologique du système réactif. La gélification des résines UP est décomposée en quatre étapes : l'induction, la formation des microgels, la transition et la macrogélification.



**Figure 1.6.** Mécanisme de gélification d'une résine UP avec évolution de la viscosité au cours de la polymérisation [Yang *et al.*, 1991 ; Pascault *et al.*, 2002].

### Induction

Les radicaux issus de la décomposition de l'amorceur sont consommés par l'inhibiteur contenu dans la résine (une quantité d'inhibiteur supplémentaire pouvant être incorporée). La viscosité de la résine UP n'évolue pas au cours de l'étape d'induction.

### Formation de microgels

Une fois l'inhibiteur consommé, la polymérisation débute (**Figure 1.4**), chaque chaîne en croissance engendrant rapidement un microgel (**Figure 1.5**). Les centres actifs se retrouvent piégés dans ces domaines réticulés, la polymérisation étant alors gouvernée par la diffusion des précurseurs styrène et polyester dans ces derniers. En raison du faible nombre de chaînes en croissance en début de polymérisation, les réactions intermoléculaires entre les microgels sont peu fréquentes, les réactions intramoléculaires étant au contraire très nombreuses. Ces réactions de cyclisation ne participent pas à l'élaboration du macroréseau et augmentent la densité de réticulation des microgels. La formation locale de microgels n'engendre qu'une faible augmentation de la viscosité du système.

### Transition

La polymérisation à l'intérieur ainsi qu'à la périphérie des microgels se poursuit via la diffusion des précurseurs dans ces derniers (les premiers microgels sont de plus en plus gros et de plus en plus densément réticulés). De nouveaux microgels apparaissent. Le nombre de microgels augmentant, les réactions intermoléculaires entre ces domaines réticulés deviennent relativement fréquentes et des ponts sont formés entre les microgels. Ces réactions interparticulaires participent activement à l'élaboration du macroréseau, ce qui entraîne une augmentation plus marquée de la viscosité.

### Macrogélification

La concentration et la taille des microgels augmentent encore. Il y a à présent plus de réactions interparticulaires que de formations de nouveaux microgels. Le point de gel (macrogélification) des résines UP est atteint à faible taux de conversion (en dessous de 10% en général) en raison de leur fonctionnalité moyenne élevée. La viscosité diverge.

Une des théories les plus célèbres permettant d'estimer l'avancement au point de gel d'un système réticulant est celle de Flory-Stockmayer [Flory, 1953]. Cependant, dans le cas de la polymérisation radicalaire de molécules contenant plusieurs insaturations comme les polyesters insaturés, le point de gel expérimental est en retard par rapport à la prévision théorique [Dusek *et al.*, 1980]. Ce phénomène est attribué en partie aux réactions intramoléculaires, qui ne sont pas prises en compte par le modèle et qui ne participent pas à l'élaboration du macroréseau.

#### ❖ **Vitrification des résines UP**

Après le point de gel, la polymérisation se poursuit et la vitrification est atteinte si la température du milieu est inférieure à la  $T_{g\infty}$  de la résine ( $T_g$  du réseau polyester complètement réticulé). Une résine UP à  $T_{g\infty}$  élevée (AM/PG...) vitrifie à température ambiante à un taux de conversion d'environ 50% [Zaske *et al.*, 1998].

#### ❖ **Taux de conversion des réseaux UPR**

Yang et Lee [Yang *et al.*, 2002] ont montré que les taux de conversion des UPR déterminés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et spectroscopie infrarouge étaient comparables. Ce résultat est intéressant car la DSC seule ne permet pas de déterminer si toutes les insaturations du polyester et du styrène ont réagi. Or, ces auteurs montrent que pour une résine pure maléique AM/PG de  $r_1$  égal à 2, un taux de conversion de 100% en DSC correspond à un taux de conversion d'environ 99% en spectroscopie infrarouge (taux de conversion global UP + styrène). La quasi-totalité des doubles liaisons C=C d'une telle résine a donc bien réagi (99%). Certains réseaux UPR peuvent donc être complètement réticulés malgré leur densité de réticulation importante.

#### ❖ **Hétérogénéités des réseaux UPR**

En raison des nombreuses réactions mises en jeu au cours de leur polymérisation et notamment des réactions de cyclisation, la densité de réticulation des réseaux polyester est relativement hétérogène. Certains réseaux UPR peuvent présenter par ailleurs une hétérogénéité en polyester et en styrène (hétérogénéité à plus large échelle) qui contribue également à l'hétérogénéité de leur densité de

réticulation. Au cours de la polymérisation de la résine, la solubilité dans le styrène des chaînes en croissance diminue, et une séparation de phase conduisant à une phase riche en polyester (précipitation des microgels en nodules) et à une phase riche en styrène peut effectivement avoir lieu [Hsu *et al.*, 1991]. La résine UP ayant un comportement UCST [Lecoite *et al.*, 1992], une élévation de la température peut permettre d'éviter cette séparation de phase. Une augmentation de la concentration en styrène favorise en revanche la séparation de phase et peut même accentuer dans ce cas la dimension des hétérogénéités en polyester et en styrène (augmentation de la taille des nodules lors de la séparation de phase) [Yang *et al.*, 1988]. La précipitation des microgels en nodules (amas de microgels) a lieu quel que soit le taux de styrène si un additif thermoplastique est en solution dans la résine [Ruffier *et al.*, 1996].

En raison de leur densité de réticulation hétérogène, les réseaux UPR présentent une large relaxation principale  $\alpha$  (relaxation associée à la transition vitreuse), qui s'étend généralement sur une plage de 100-200°C [Melot *et al.*, 1994 ; Cook *et al.*, 1974] contre environ 40-50°C pour les réseaux époxydes [Ritzenthaler *et al.*, 2000].

## I.2. Mélanges de résine UP et d'homopolymères

Un additif thermoplastique est souvent incorporé dans les résines UP afin d'en compenser le retrait. Les mélanges conventionnels UPR + homopolymère sont étudiés dans cette partie, le cas des additifs BCP étant étudié en partie I.6. Quelques notions théoriques sur les mélanges binaires sont exposées pour commencer. Les morphologies de mélanges ternaires UPR (UP/St) + homopolymère (réactifs et polymérisés) sont présentées par la suite, en particulier dans le cas des additifs PVAc et PMMA. Les propriétés de quelques additifs thermoplastiques et d'un mélange UPR + PVAc sont fournies pour finir. L'incorporation d'un additif thermoplastique dans une résine UP a tendance à ralentir quelque peu la cinétique de polymérisation et à retarder légèrement l'apparition du point de gel qui est alors atteint généralement entre 10% et 15% de taux de conversion [Huang *et al.*, 1994 et 1996].

### I.2.1. Théorie des mélanges

La miscibilité de mélanges binaires polymère / solvant et polymère / polymère est discutée à l'aide de la théorie de Flory-Huggins. Une séparation de phase (passage de l'état miscible à l'état non miscible) peut être engendrée par une variation de la composition du mélange, de la température (comportent UCST ou LCST), mais aussi par une augmentation du taux de conversion dans le cas d'un mélange réactif (séparation de phase induite par réaction).

#### ❖ Théorie de Flory-Huggins

La miscibilité d'un mélange est gouvernée par l'enthalpie libre de mélange, qui est définie de la manière suivante dans le cas d'un mélange binaire de constituants A et B :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m = G_{AB} - (G_A + G_B) \quad \text{Equation I.2}$$

avec  $\Delta G_m$  l'enthalpie libre de mélange,  $\Delta H_m$  et  $\Delta S_m$  l'enthalpie et l'entropie de mélange,  $G_{AB}$  l'enthalpie libre du système mélangé, et  $G_A$  et  $G_B$  les enthalpies libres des constituants A et B à l'état pur.

La théorie de Flory-Huggins exprime l'enthalpie libre de mélange en deux termes entropiques provenant de la formule de Boltzmann et un terme enthalpique prenant en compte les interactions A-A, B-B et A-B via le paramètre d'interaction  $\chi_{AB}$ .

Dans le cas d'un mélange polymère (B) / solvant (A), la théorie de Flory-Huggins peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{\Delta G_m}{N} = RT \left[ \underbrace{\Phi_A \ln(\Phi_A) + \frac{\Phi_B}{\overline{DP}_{n,B}} \ln(\Phi_B)}_{\text{Termes entropiques} < 0} + \underbrace{\chi_{AB} \Phi_A \Phi_B}_{\text{Terme enthalpique}} \right] \quad \text{Equation I.3}$$

avec  $N$  le nombre de moles du système,  $\Phi_A$  et  $\Phi_B$  les fractions volumiques en solvant et en polymère,  $\overline{DP}_{n,B}$  le degré de polymérisation moyen en nombre du polymère, et  $\chi_{AB}$  le paramètre d'interaction entre A et B.

Lorsque  $\overline{DP}_{n,B} = 1$ , la formule s'applique à un mélange de petites molécules. Dans le cas d'un mélange de polymères, elle devient :

$$\frac{\Delta G_m}{N} = RT \left[ \frac{\Phi_A}{\overline{DP}_{n,A}} \ln(\Phi_A) + \frac{\Phi_B}{\overline{DP}_{n,B}} \ln(\Phi_B) + \chi_{AB} \Phi_A \Phi_B \right] \quad \text{Equation I.4}$$

Si  $\Delta G_m \geq 0$  à toute composition, le mélange est totalement immiscible (phase A + phase B).

Pour que le mélange puisse être miscible à une composition donnée, il faut nécessairement  $\Delta G_m < 0$ . Les termes entropiques négatifs sont donc favorables à la miscibilité des constituants A et B (le mélange de deux composés à l'état pur engendre un désordre plus important).

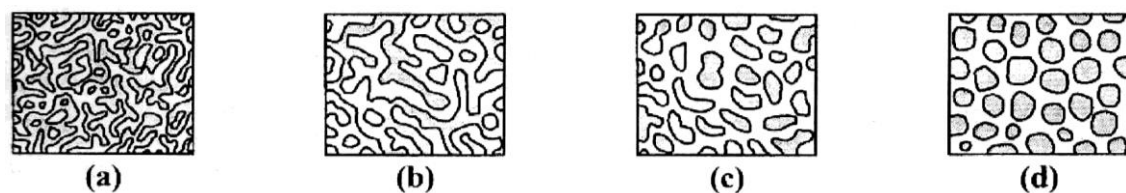
- Si  $\chi_{AB} \leq 0$ ,  $\Delta G_m < 0$
- Si  $\chi_{AB} > 0$  (cas le plus fréquent), le signe de l'enthalpie libre de mélange dépend des valeurs des termes entropiques et enthalpique. La miscibilité est plus difficile à obtenir dans le cas d'un mélange de polymères car les termes entropiques négatifs sont souvent négligeables devant le terme enthalpique positif en raison des degrés de polymérisation élevés (mélanger des macromolécules engendre peu de désordre). Les polymères doivent donc avoir un **paramètre d'interaction  $\chi$  très faible** (ou négatif) pour être miscibles, c'est-à-dire avoir des **paramètres de solubilité  $\delta$  très proches** ( $\chi_{AB}$  augmente avec  $(\delta_A - \delta_B)^2$ ).

Mais lorsque  $\Delta G_m < 0$ , le mélange peut également présenter une miscibilité partielle, c'est-à-dire être composé d'une phase riche en A et d'une phase riche en B, dans le cas où ces compositions sont plus stables que la composition initiale. La miscibilité (totale) d'un mélange de polymères est souvent associée à la transparence du mélange ainsi qu'à l'existence d'une unique transition vitreuse.



Une séparation de phase (passage de l'état miscible à l'état non miscible avec miscibilité partielle ou immiscibilité totale) peut être engendrée par une variation de la composition du mélange, de la température, ou par une augmentation du taux de conversion dans le cas d'un mélange réactif. La séparation de phase des mélanges conventionnels étudiés dans cette partie est qualifiée de **macroséparation de phase**, des domaines de tailles micrométriques étant formés. Une séparation de phase peut avoir lieu selon un mécanisme de nucléation-croissance (cinétique lente, état métastable) ou de décomposition spinodale.

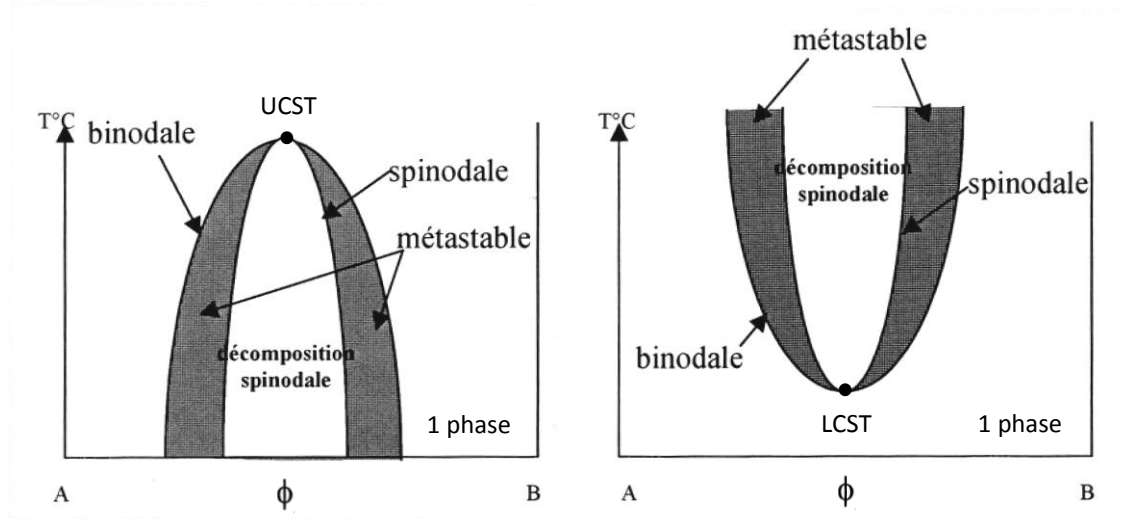
Le mécanisme de décomposition spinodale est caractérisé par des variations périodiques de la concentration sur de grandes distances dans tout l'échantillon. La morphologie de la séparation de phase est tout d'abord co-continue (**Figure I.7 a**), puis évolue vers une morphologie sphérique de manière à minimiser la surface d'interface (**Figure I.7 d**).



**Figure I.7.** Evolution de la morphologie d'un mélange au cours d'une décomposition spinodale [Inoue, 1995].

#### ❖ Comportements UCST et LCST

Un mélange à l'état miscible (une seule phase) peut devenir non miscible (deux phases), et inversement, par variation de la température (**Figure I.8**).



**Figure I.8.** Mise en évidence des comportements UCST et LCST à l'aide de diagrammes de phase binaires température-composition [Kiefer *et al.*, 1999].

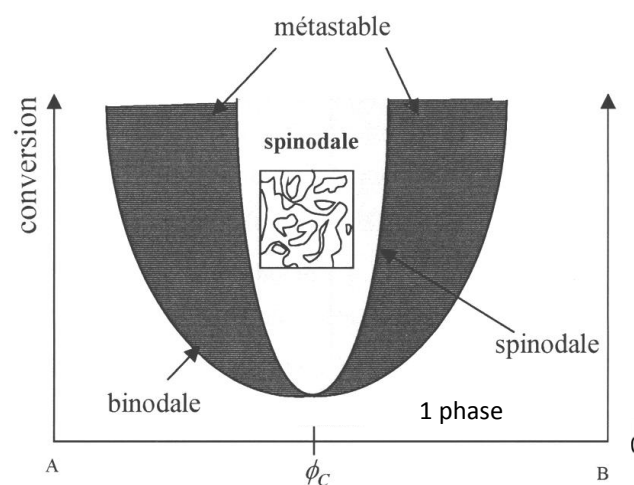
Si le paramètre d'interaction  $\chi$  diminue lorsque la température augmente, la miscibilité du mélange augmente d'après la théorie de Flory-Huggins. Si  $\chi$  augmente en revanche, la miscibilité diminue. On

aura respectivement un comportement UCST (température critique supérieure de solution) ou LCST (température critique inférieure de solution) (**Figure I.8**).

Dans le cas de mélanges pauvres en A ou en B, la séparation de phase peut parfois être évitée. Entre les courbes binodale et spinodale (zone grisée), la séparation de phase obéit à un mécanisme de nucléation-croissance (état métastable). A l'intérieur de la courbe spinodale, elle a lieu selon un mécanisme de décomposition spinodale.

#### ❖ Séparation de phase induite par réaction (RIPS)

Une séparation de phase peut également avoir lieu par augmentation du taux de conversion dans le cas d'un mélange réactif (polymère / solvant réactif par exemple) (**Figure I.9**). On parle de séparation de phase induite par réaction.



**Figure I.9.** Mise en évidence de la séparation de phase induite par réaction (RIPS) à l'aide d'un diagramme de phase binaire conversion-composition [Kiefer *et al.*, 1999].

La séparation de phase par RIPS est notamment rencontrée au cours de la polymérisation des mélanges de résine et d'additifs thermoplastiques, ces derniers étant généralement non miscibles dans le réseau polymérisé. Si l'additif est miscible dans la résine avant polymérisation, la séparation de phase a lieu dans l'ensemble du système. Si l'additif présente une miscibilité partielle dans la résine (additif non miscible), la séparation de phase a lieu dans la phase riche en additif.

Le degré de polymérisation moyen en nombre ( $\overline{DP}_n$ ) de la résine augmente au cours de sa polymérisation, ce qui engendre une diminution de la miscibilité du polymère dans cette dernière d'après la théorie de Flory-Huggins, d'où la séparation de phase observée. Le cas où l'additif thermoplastique est encore miscible dans le réseau polymérisé n'est pas très courant, l'additif et le réseau devant alors avoir des paramètres de solubilité très proches.

### **1.2.2. Morphologie de mélanges réactifs et de matrices conventionnels (UPR + PVAc, UPR + PMMA...)**

Un additif thermoplastique (add.) est souvent incorporé à la matrice UPR des composites afin d'en compenser le retrait. La morphologie de mélanges conventionnels UPR + homopolymère, réactifs et polymérisés, est discutée dans cette partie, le cas des additifs PVAc et PMMA étant particulièrement étudié.

Avant polymérisation de la résine, un mélange ternaire UPR + add. (UP / St / add.) peut être à l'état miscible ou non miscible à température ambiante. Or, le type de morphologie d'une matrice conventionnelle UPR + add. dépend essentiellement de la miscibilité du système réactif et de la concentration en additif. Les additifs thermoplastiques conventionnels sont donc divisés en deux catégories : les additifs miscibles et les additifs non miscibles avant polymérisation de la résine.

Le styrène étant généralement un solvant de l'additif thermoplastique, un additif non miscible dans une résine UP présente la plupart du temps une miscibilité partielle dans cette dernière, ce qui se traduit par la présence d'une phase riche en UP et d'une phase riche en additif. Les additifs thermoplastiques conventionnels étant immiscibles dans le réseau polyester, ils engendrent une séparation de phase au cours de la polymérisation de la résine. Si l'additif est miscible dans la résine avant polymérisation, la séparation de phase a lieu dans l'ensemble du système. Si l'additif est non miscible, la séparation de phase a lieu dans la phase riche en additif.

Le styrène étant un solvant du polyester insaturé ainsi que généralement de l'additif thermoplastique, la miscibilité du mélange ternaire réactif dépend de la proximité des paramètres de solubilité du polyester et de l'additif. Or, le paramètre de solubilité d'une espèce dépend fortement de sa polarité. Le polyester insaturé (UP) ainsi que différents additifs anti-retrait conventionnels peuvent être classés par ordre de polarité via leur moment dipolaire : PU (polyuréthane) > UP et polyester saturé > PVAc > PMMA > PS > PE (polyéthylène) [Atkins, 1978].

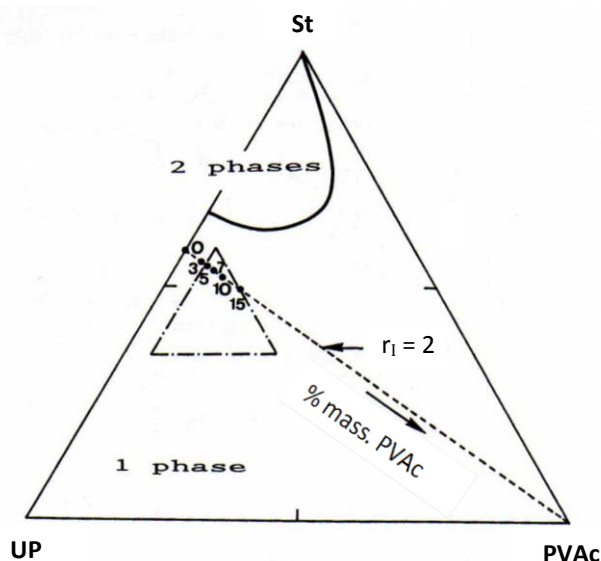
Huang [Huang *et al.*, 1996] confirme que la miscibilité du mélange ternaire réactif est effectivement liée à la polarité de l'additif. Le polyuréthane, très polaire, est a priori toujours miscible dans les résines UP. Le PVAc, moins polaire, est généralement miscible mais peut engendrer une séparation de phase dans certains cas. Le PMMA, encore moins polaire, est non miscible en général mais peut être miscible dans certains cas [Huang *et al.*, 1998A, 1998B]. La frontière de miscibilité, en termes de polarité de l'additif, semble donc se trouver entre le PVAc et le PMMA.

Les polymères PU, polyester saturé et PVAc sont donc qualifiés d'additifs miscibles avant polymérisation de la résine, et les polymères PMMA, PS, et PE, d'additifs non miscibles.

#### **❖ Polymères miscibles dans la résine UP avant polymérisation**

Les additifs thermoplastiques miscibles dans les résines UP les plus connus sont le polyuréthane [Huang *et al.*, 1996, 1998A, 1998B], le polyester saturé [Serré, 2000 ; Boyard, 2003] et le PVAc [Ruffier *et al.*, 1993 ; Guillon, 1994 ; Boyard, 2003 ; Bulliard, 2004] qui est à ce jour l'agent anti-retrait des UPR le plus étudié.

Le diagramme de phase ternaire d'un mélange réactif UPR + PVAc est présenté en **Figure I.10**.

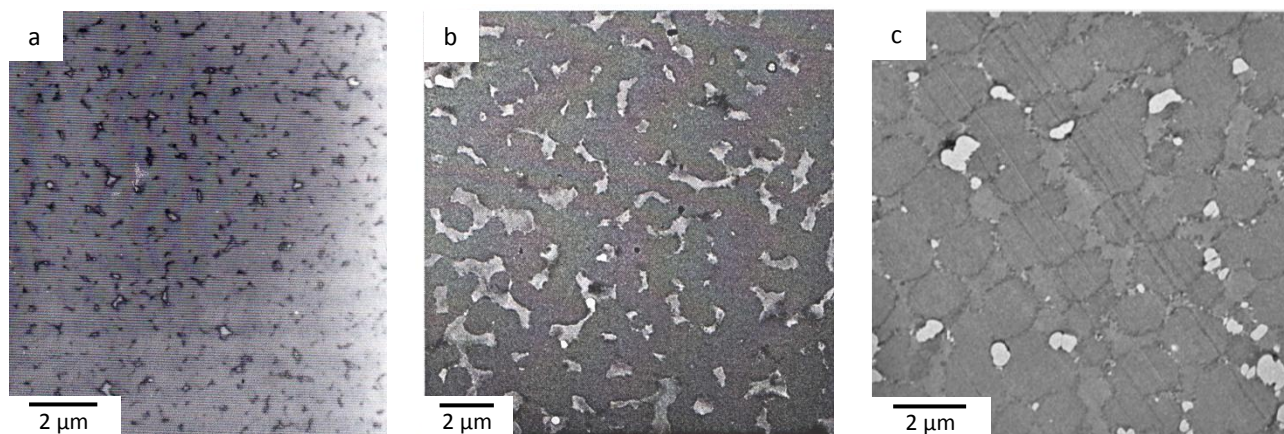


**Figure I.10.** Diagramme de phase ternaire d'un mélange réactif UPR + PVAc (UPR AM/PG) [Ruffier *et al.*, 1993].

Le styrène étant un assez mauvais solvant du polyester insaturé, une résine UP très riche en styrène est généralement à l'état non miscible (deux phases). En revanche, aux taux faibles et moyens en styrène, la résine est à l'état miscible (une seule phase). Un mélange réactif UPR + PVAc conventionnel est à l'état miscible quel que soit le taux de PVAc. Le triangle en pointillés représente les mélanges UPR + PVAc classiquement étudiés, et la ligne en pointillés les mélanges avec une résine de rapport molaire d'insaturations égal à 2 (**Figure I.10**).

Au cours de la polymérisation d'un mélange UPR + add. initialement miscible, les termes entropiques de l'enthalpie libre de mélange diminuent, ce qui conduit à une séparation de phase (RIPS) à faible taux de conversion (avant le point de gel qui est atteint entre 10% et 15% de taux de conversion en système additif [Huang *et al.*, 1994 et 1996]). En fonction du taux d'additif, la matrice UPR + add. polymérisée peut présenter différentes morphologies macroséparées. Aux faibles taux en additif, des domaines riches en additif sont dispersés dans une phase UPR continue. Au-delà d'un certain taux en additif, inférieur à 8% en général, une **morphologie macroséparée co-continue** est obtenue. La matrice est alors constituée d'une phase continue de nodules UPR interconnectés, enrobés dans une gangue thermoplastique continue. A des taux supérieurs à 20-30% en additif, la phase UPR devient discrète [Bulliard, 2004].

Les morphologies de matrices UPR + PVAc contenant 4%, 5% et 14% de PVAc sont présentées en **Figure I.11** (clichés TEM). Une morphologie discrète est observée à 4% de PVAc, les matrices contenant 5% et 14% de PVAc présentant une morphologie co-continue. Cependant, la co-continuité peut également être observée entre 5% et 8% de PVAc en fonction de la composition du mélange et de la température de polymérisation [Bulliard, 2004]. Dans le cas des matrices à morphologie co-continue présentées, la phase continue polyester est constituée de nodules d'environ 1 à 3  $\mu\text{m}$  de diamètre.



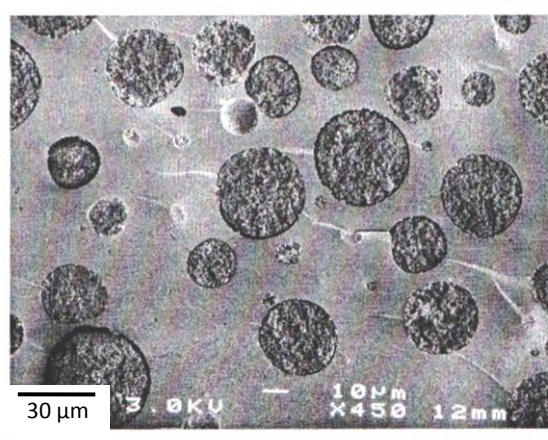
**Figure I.11.** Clichés TEM de matrices UPR + PVAc contenant 4% (a), 5% (b) et 14% (c) de PVAc (UPR AM/PG) [Guillon, 1994 (a) ; Bulliard, 2004 (b et c)].

#### ❖ Polymères non miscibles dans la résine UP avant polymérisation

Les additifs thermoplastiques PMMA [Huang *et al.*, 1996 ; Bulliard, 2004] et PS [Huang *et al.*, 1996] sont généralement non miscibles dans les résines UP. Avant polymérisation, une **morphologie macroséparée discrète**, composée d'une phase riche en additif (domaines sphériques de quelques  $\mu\text{m}$  à quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ ) dispersée dans une phase continue riche en UP, est obtenue jusqu'à 20-30% d'additif. Une inversion de phase est observée aux taux supérieurs en additif.

Au cours de la réaction, une séparation de phase a lieu dans les domaines riches en additif thermoplastique. Cette séparation de phase dans les macrodomaines est comparable à celle obtenue dans l'ensemble du système avec un additif miscible dans la résine. Les domaines macroséparés de la matrice polymérisée peuvent donc présenter une morphologie co-continue [Bulliard, 2004].

La morphologie d'une matrice UPR + 5% PMMA est présentée en **Figure I.12**. Des domaines riches en PMMA de 2 à 50  $\mu\text{m}$  sont dispersés dans une phase UPR continue.



**Figure I.12.** Cliché SEM d'une matrice UPR + 5% PMMA (UPR AM/PG,  $r_1 = 2$ ) [Bulliard, 2004].

Comme le PMMA et le PS, le P(MMA-co-S) devrait être non miscible dans les résines UP et conduire à une morphologie macroséparée similaire après polymérisation.

### I.2.3. Propriétés de quelques additifs thermoplastiques et d'un mélange UPR + PVAc

Il convient de fournir quelques données sur les additifs thermoplastiques conventionnels PVAc et P(MMA-co-S) étudiés en tant que références dans ce travail, ainsi que sur les homopolymères des motifs constituant les BCP étudiés : le PBA, le PMMA et le PDMA. Le PS donne des informations sur l'additif P(MMA-co-S) mais il correspond aussi au cas limite du réseau UPR pour un taux de styrène maximal de 100%. La température de transition vitreuse, les coefficients de dilatation (aux états vitreux et caoutchoutique), le module de flexion ainsi que la densité de ces différents polymères sont fournis en **Tableau I.1**.

Les polymères PS, PMMA, P(MMA-co-S) et PDMA sont vitreux à température ambiante. Leur module d'élasticité en flexion se situe entre 3,0 et 3,5 GPa à cette température et leur énergie de rupture est du même ordre de grandeur que celle du réseau polyester (comportement fragile). Les coefficients de dilatation du PS et du PMMA étant voisins, ceux du P(MMA-co-S) devraient être similaires. La  $T_g$  du PVAc aux alentours de 25-30°C confère à ce polymère un certain ramollissement à température ambiante. La  $T_g$  du PBA étant très basse (-50°C environ), ce polymère est un liquide visqueux à température ambiante (on parle d'élastomère liquide).

L'expansion thermique de l'additif thermoplastique au cours de la polymérisation de la résine UP peut jouer un rôle important au niveau de la compensation du retrait. En ce qui concerne la valeur des coefficients de dilatation volumique ( $\alpha_v$ ) des additifs, on observe un saut important au niveau de la transition vitreuse, la dilatation thermique des liquides étant plus importante que celle des solides. En revanche, ces coefficients évoluent peu avec la température de part et d'autre de la  $T_g$  (**Tableau I.2**). Les coefficients de dilatation des additifs thermoplastiques étudiés sont assez proches, le PVAc présentant néanmoins une dilatation légèrement supérieure à celle des autres additifs à l'état caoutchoutique ( $T > T_g$ ) (**Tableau I.1**).

Les coefficients de dilatation du styrène et d'un mélange UPR + PVAc réactif et polymérisé sont fournis en **Tableau I.3**. Le styrène est l'élément qui présente la dilatation thermique la plus importante dans le mélange UPR + add.

Additif thermoplastique	$T_g$ (°C)	$\alpha_v$ ( $10^{-4} K^{-1}$ ) $T < T_g$	$\alpha_v$ ( $10^{-4} K^{-1}$ ) $T > T_g$	$E_f$ (MPa) à 22°C	d à 22°C
PVAc <sup>1</sup>	24-32	2,8	7,2	1300-2300 (traction)	1,19
P(MMA-co-S)	105 <sup>2</sup>	-	-	3300-3500 <sup>1</sup>	-
PS <sup>1</sup>	90-100	1,7-2,1	5,1-6,0	3100	1,05
PBA	-45 <sup>2</sup>	2,6	6	liquide visqueux	1,08
PMMA <sup>1</sup>	115-120	2-3	6	2900-3100	1,18
PDMA	120 <sup>2</sup>	-	-	-	-

<sup>1</sup> [Mark, 1999] <sup>2</sup> Mesures effectuées dans cette étude (DSC, 10°C/min)

**Tableau I.1.** Propriétés de quelques additifs thermoplastiques : température de transition vitreuse ( $T_g$ ), coefficient de dilatation volumique ( $\alpha_v$ ), module de flexion ( $E_f$ ) et densité (d).

Température (°C)	$\alpha_v (10^{-4} K^{-1})$ PVAc
0	2,8
20	2,8
40	7,13
60	7,17
80	7,20
100	7,23

**Tableau I.2.** Evolution du coefficient de dilatation volumique du PVAc avec la température (la transition vitreuse du PVAc a lieu entre 20°C et 40°C) [Mark, 1999].

Système	$\alpha_v (10^{-4} K^{-1})$ $T < T_g$	$\alpha_v (10^{-4} K^{-1})$ $T > T_g$
PVAc <sup>1</sup>	2,8	7,2
PS <sup>1</sup>	1,7-2,1	5,1-6,0
Styrène <sup>2</sup>	-	10,0
UPR (45/55) + 15% PVAc <sup>2</sup> (avant polymérisation)	-	8,8
UPR (45/55) + 15% PVAc <sup>2</sup> (après polymérisation)	2,7	-

<sup>1</sup> [Mark, 1999]    <sup>2</sup> [Hill *et al.*, 1995]

**Tableau I.3.** Coefficients de dilatation volumique du styrène, du PS, du PVAc, d'une résine UPR (45/55) AM/PG additivée de 15% de PVAc et de la matrice polymérisée correspondante.

### I.3. Compensation du retrait de la matrice UPR

Après une introduction sur le retrait des résines UP et les additifs anti-retrait, le mécanisme de compensation du retrait du réseau polyester par ces additifs thermoplastiques est décrit. Quelques exemples de compensation du retrait de la matrice UPR par les additifs conventionnels PVAc et PMMA sont finalement exposés.

#### I.3.1. Introduction

La polymérisation en masse d'un monomère ou d'une résine est toujours accompagnée d'un retrait relativement important en raison du remplacement des liaisons de van der Waals (0,3 à 0,5 nm) par des liaisons covalentes (0,15 nm) [Pingsheng *et al.*, 1991]. La dilatation thermique du système intervient également dans le retrait global, cette dernière conduisant en général à une certaine compensation du retrait de polymérisation.

Le retrait d'un système réactif au cours de sa polymérisation peut être exprimé par la variation relative de son volume ou de l'une de ses dimensions, c'est-à-dire par son retrait volumique ou son

retrait linéique (en première approximation, le retrait linéique d'une résine UP correspond au tiers de son retrait volumique).

Le retrait volumique des résines UP est d'environ 7 à 10% (d'après les fiches techniques des fournisseurs de résines), leur retrait linéique étant de 2 à 3,5%. Le taux de styrène des résines UP a une influence conséquente sur le retrait car le styrène possède une concentration en fonctions réactives plus importante que le polyester insaturé. Le retrait linéique des résines UP est particulièrement élevé en raison de leur point de gel atteint à faible taux de conversion ( $\approx 10\%$ ). En effet, le système réactif s'écoule généralement avant le point de gel et remplit le fond du moule. Le retrait de la résine avant le point de gel n'est donc pas comptabilisé dans le retrait linéique, l'écart entre le matériau polymérisé et le moule étant considéré à ce niveau.

Le retrait linéique des matériaux à base de résine UP est déterminé par mesure dimensionnelle, le retrait volumique pouvant être déterminé à l'aide d'un pycnomètre (mesure de la densité du système réactif et du matériau polymérisé) ou d'un dilatomètre. Huang a montré que ces différentes méthodes de mesure conduisent à des valeurs de retraits similaires [Huang *et al.*, 1996], les retraits linéique et volumique étant reliés par une relation fournie au deuxième chapitre (**équations II.4**).

Le retrait de la matrice UPR entraîne au niveau du composite moulé des problèmes de stabilité dimensionnelle (les dimensions du composite sont sensiblement différentes de celles du moule), de gauchissement (en raison principalement des gradients de température qui entraînent un retrait anisotrope) et de qualité d'aspect (tendu de surface) [Kinkelaar *et al.*, 1995]. Un mauvais rendu correspond à une ondulation significative de la surface du composite, qui entraîne une déformation des images reflétées. Des macrofissures compensatrices de retrait peuvent par ailleurs apparaître dans le cas de cinétiques rapides de polymérisation (le matériau n'a pas le temps de se rétracter dans son ensemble et le retrait se matérialise par des fissures au sein du matériau), ces fissures dégradant l'aspect du composite ainsi que ses propriétés mécaniques.

Le problème de stabilité dimensionnelle peut être corrigé par la création d'un moule aux dimensions et à la forme adaptées, le cas du gauchissement étant plus compliqué à traiter dans le cas de formes complexes. Les problèmes d'aspect et en particulier de rendu, peuvent être résolus par l'application d'un revêtement dans le moule ou à la surface du composite polymérisé (gelcoat). Ce revêtement peut aussi être injecté dans le moule à la surface du composite par procédé IMC (in-mold coating). Toutes ces opérations représentent cependant un coût considérable. Une solution plus pratique et plus économique est en général adoptée : **l'incorporation d'un additif anti-retrait**, souvent dénommé LPA (low profile additive), dans la matrice UPR du composite. Cet additif thermoplastique permet, via la compensation du retrait de la matrice, la production de composites aux dimensions et à la forme extrêmement proches de celles du moule. Le retrait du réseau polyester est compensé par la formation de microvides généralement invisibles dans la phase riche en additif. De plus, le rendu est souvent considérablement amélioré par cette compensation du retrait [Kinkelaar *et al.*, 1995]. Un additif anti-retrait est généralement utilisé dans le cas de composites à matrice UPR mis en œuvre par procédés SMC, BMC, RTM ou de pultrusion (composites souvent renforcés par des fibres de verre).

La plupart des additifs anti-retrait conventionnels compensent suffisamment le retrait de la matrice UPR pour fournir une stabilité dimensionnelle acceptable au composite moulé. Mais ces additifs sont tout de même classés en fonction de leur capacité à compenser le retrait, car cette propriété est en général directement liée au rendu de surface, que l'on appelle la « qualité d'aspect ». On trouve tout d'abord les additifs **low shrink (LS)** qui sont souvent utilisés pour la production de pièces cachées



dont l'aspect n'est pas primordial (faible compensation du retrait). Puis viennent les additifs **low profile (LP)** qui permettent la production de composites d'aspect acceptable à excellent (haute compensation du retrait). Les systèmes low profile d'excellente qualité d'aspect sont souvent qualifiés de **classe A** et sont utilisés notamment en application carrosserie.

De nombreux additifs thermoplastiques (add.) ont été utilisés jusqu'à présent en tant qu'additifs anti-retrait dans les formulations à base de résine UP. Le taux d'additif de la matrice UPR + add. est généralement compris entre 7% et 20-25% [Bulliard, 2004]. Les additifs les plus connus sont par ordre de polarité décroissante : le PU, le polyester saturé, le PVAc, le PMMA, le PS et le PE. Des copolymères statistiques styrène-butadiène ont aussi été utilisés [Bulliard, 2004].

### 1.3.2. Mécanisme de compensation du retrait de la matrice UPR

La compensation du retrait des UPR par un additif thermoplastique s'explique par la formation de vides dans la phase thermoplastique, ainsi que par un effet de dilution. Dans le cas des additifs conventionnels, des microvides sont formés dans la phase thermoplastique macroséparée.

Une partie du volume de vide est formée en réponse au retrait du réseau UPR au cours de sa polymérisation, l'autre partie étant formée au cours du refroidissement du matériau, le coefficient de dilatation de la phase thermoplastique étant généralement supérieur à celui du réseau polyester vitreux.

Le cycle de polymérisation d'un système réactif à base de résine UP est composé en général d'une phase de chauffe, d'une phase de polymérisation et d'une phase de refroidissement. Mais la polymérisation peut bien sûr débiter avant que la température appliquée ne soit atteinte. La température du système en cours de polymérisation peut par ailleurs devenir largement supérieure à la température appliquée en raison de l'exothermie générée par la réaction.

Le retrait volumique ( $r_V$ ) d'un mélange UPR + add. peut être exprimé à un instant  $t$  du cycle de polymérisation comme la résultante de retraits et d'expansions intervenant au cours des différentes phases :

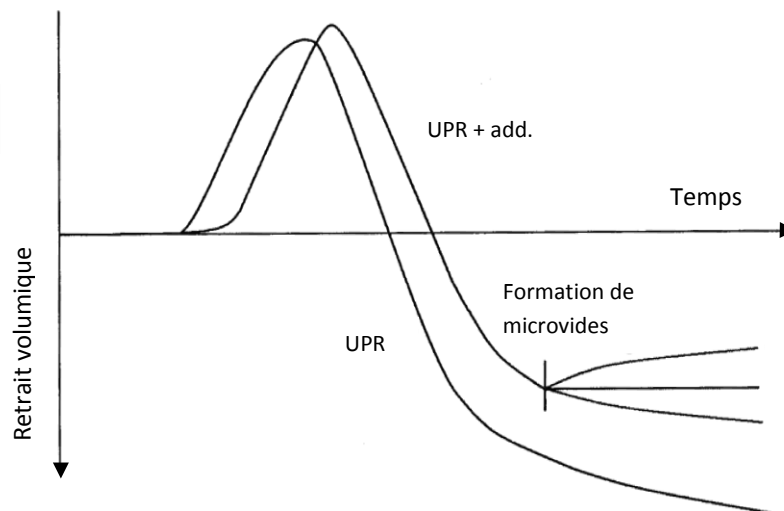
$$r_V = e_T + r_P + e_C + r_T \quad \text{Equation I.5}$$

avec  $e_T$  l'expansion thermique du système via l'augmentation de la température,  $r_P$  le retrait engendré par la polymérisation de la résine,  $e_C$  la compensation du retrait par la formation de microvides, et enfin  $r_T$  le retrait thermique du matériau au cours de son refroidissement ( $e_T < 0$  et  $e_C < 0$ ).

#### ❖ Rôle de l'additif anti-retrait dans la compensation du retrait de la matrice UPR

Les travaux de Bulliard sur la compensation du retrait des UPR incluent un état de l'art relativement récent à ce sujet [Bulliard, 2004 ; Bulliard et al., 2006 ; Montagne et al., 2005].

L'évolution classique du retrait volumique d'une résine UP, et d'un mélange de résine et d'additif thermoplastique, au cours des phases de chauffe et de polymérisation est représentée en **Figure I.13**. L'allure des courbes présentées est globalement conforme aux expériences de dilatométrie menées par Kinkelaar [Kinkelaar et al., 1995].



**Figure I.13.** Evolution du retrait volumique d'une résine UP seule, et d'un mélange de cette résine avec un additif anti-retrait, pendant les phases de chauffe et de polymérisation [Bulliard, 2004].

#### Evolution du retrait volumique d'une résine UP seule au cours du cycle de polymérisation

- Une expansion thermique de la résine a lieu en raison du chauffage et de l'exothermie générée par la polymérisation (le **Tableau I.3** montre que le styrène possède un coefficient de dilatation supérieur à celui des polymères).
- Le retrait de polymérisation l'emporte ensuite sur l'expansion thermique ce qui entraîne un retrait du système.
- Le réseau UPR subit pour finir un retrait thermique au cours de la phase de refroidissement (phase non représentée en **Figure I.13**). Le retrait thermique du réseau polymérisé (état vitreux) est cependant plus faible que l'expansion thermique de la résine réactive au cours de la polymérisation ( $T > T_g$  indispensable au cours de la réaction).

#### Evolution du retrait volumique d'un mélange UPR + add. au cours du cycle de polymérisation

Après séparation de phase (RIPS), la phase riche en additif peut être co-continue ou discrète (**Figure I.11** et **Figure I.12**) dans la phase continue UPR avec un additif respectivement miscible ou non miscible initialement dans la résine. La morphologie est figée par la gélification de la résine. Après le point de gel, des microvides peuvent apparaître dans la phase thermoplastique. L'évolution de la morphologie du mélange au cours de la polymérisation et la formation des microvides sont représentées en **Figure I.15**.

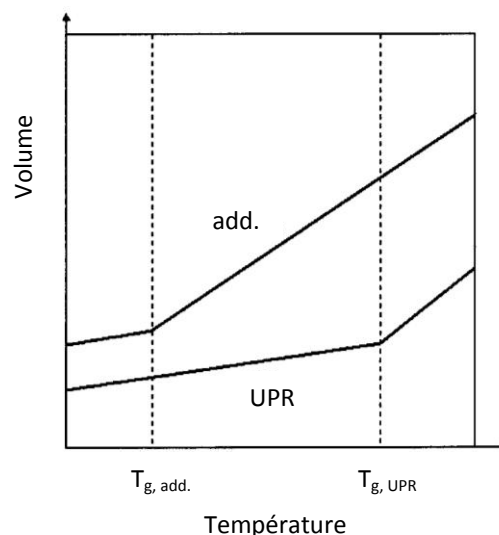
- L'expansion thermique de l'additif compense le retrait de polymérisation de la résine, ce qui a pour conséquence de retarder le retrait du mélange par rapport à celui de la résine seule (quelques coefficients de dilatation ont été donnés en partie I.2.3). La courbe d'évolution du retrait a globalement la même allure que celle de la résine seule jusqu'à la création de microvides dans la phase thermoplastique (**Figure I.13**).

- Après le point de gel, lorsque le retrait de polymérisation l’emporte sur l’expansion de la résine et de l’additif, des contraintes internes apparaissent. Ces contraintes internes peuvent alors relaxer soit par une contraction du matériau, soit par la création de microvides dans la phase thermoplastique (la formation de fissures dans le réseau UPR peut également avoir lieu en cas de polymérisation rapide à pression atmosphérique). Ces microvides peuvent être formés à l’interface résine / additif ou au cœur de la phase thermoplastique.

La compensation du retrait de polymérisation par l’expansion thermique du système réactif et la formation de microvides dans la phase thermoplastique se traduit par trois types d’évolutions possibles du retrait. En fonction de l’efficacité de la compensation, on observe un ralentissement de l’augmentation du retrait, une stabilisation du retrait ou une expansion (**Figure I.13**).

- Au cours du refroidissement du matériau polymérisé, une partie du retrait thermique du réseau polyester vitreux peut être compensée par une expansion des microvides existants voire par la création de nouveaux microvides.

Le retrait thermique de l’additif étant nettement plus important que celui du réseau polyester vitreux tant que  $T > T_{g, add.}$ , l’augmentation du volume de vide au cours du refroidissement est inévitable (les dimensions du matériau sont imposées par la phase UPR continue). La **Figure I.14** illustre la différence de dilatation thermique du réseau UPR et de la phase thermoplastique.



**Figure I.14.** Différence de dilatation thermique du réseau polyester et de la phase thermoplastique (add.) d’une matrice UPR + add. polymérisée [Bulliard, 2004].

Le retrait global des mélanges UPR + add. reste généralement positif (**Figure I.13**). Certaines formulations à base de résine UP présentent cependant un retrait négatif (expansion). Le volume de microvides créés est alors plus important que le retrait de la résine. C’est le cas notamment de certaines formulations BMC et SMC, ces systèmes étant moulés par compression à température et à vitesse de polymérisation élevées. L’expansion globale obtenue permet souvent d’obtenir une très bonne qualité d’aspect (bon rendu).

#### Influence de l’additif thermoplastique

Récapitulons à présent l'influence de l'additif thermoplastique sur la compensation du retrait de la matrice UPR.

- **Effet de dilution** : lorsque la concentration en additif augmente, la part de système réactif UPR diminue.  
→ **diminution du retrait** (loi de mélange)
- **Formation de microvides** dans la phase thermoplastique au cours de la polymérisation en réponse aux contraintes engendrées par le retrait de polymérisation.  
→ **compensation du retrait de polymérisation de la phase UPR**
- **Expansion des microvides préexistants**, voire **formation de nouveaux microvides** au cours du refroidissement du matériau polymérisé.  
→ **compensation des retraits thermiques de l'additif et du réseau UPR**

La compensation du retrait de polymérisation via l'expansion thermique de l'additif correspond au final à l'effet de dilution ainsi qu'à la formation de vide pendant le refroidissement. L'expansion thermique de l'additif est en réalité plus faible que celle de la résine. Cependant, l'additif ne subissant aucun retrait de polymérisation, il continue son expansion alors que la phase UPR rétrécit, ce qui compense le retrait. L'expansion thermique de l'additif au cours de la polymérisation se traduit au cours du refroidissement par une augmentation du volume de vide.

#### Quel additif thermoplastique choisir pour une compensation optimale du retrait ?

- Polymérisation à haute température ( $T > 130^{\circ}\text{C}$ )

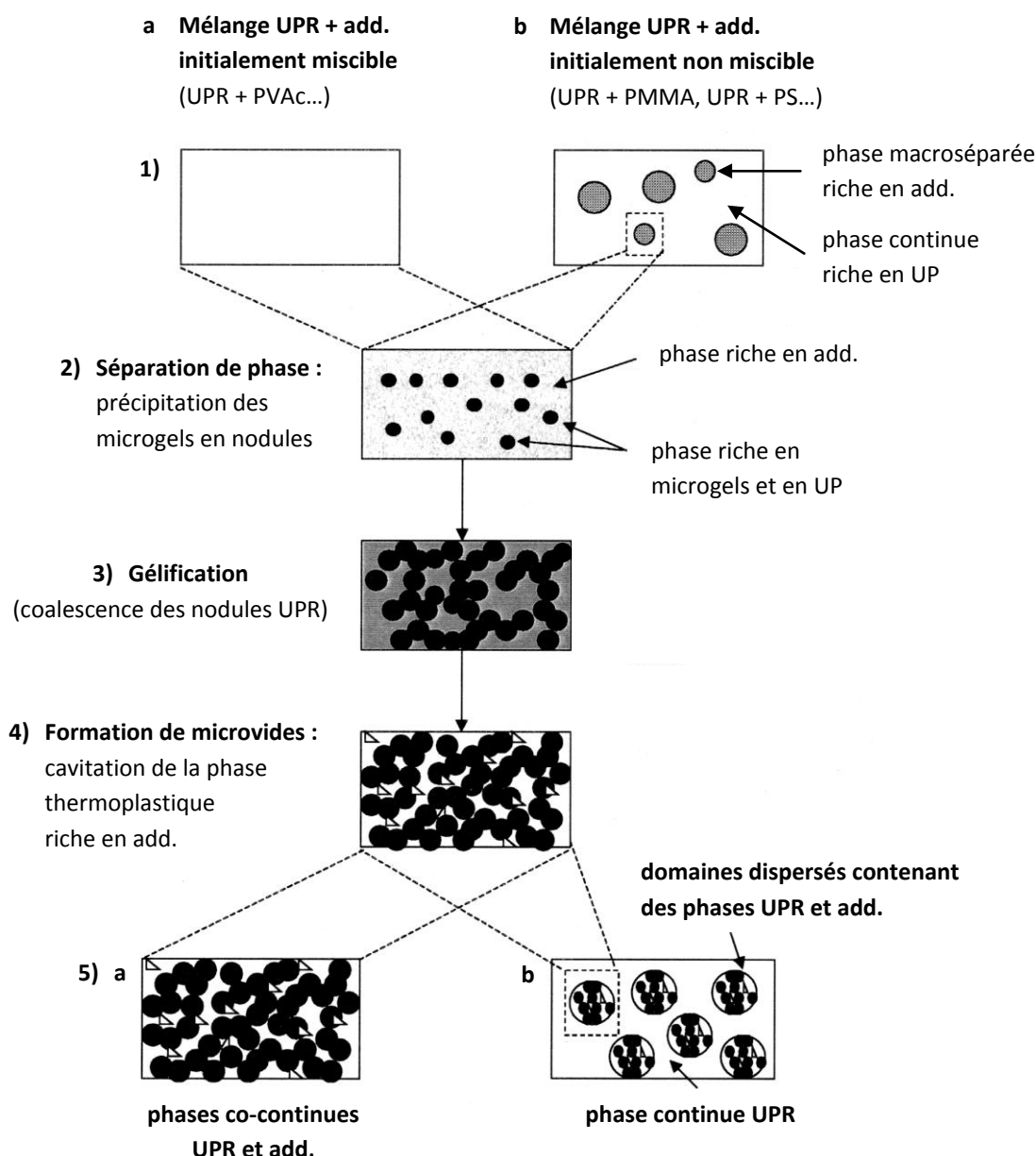
La différence de température entre la température initiale (température ambiante en général) et la température appliquée est importante. Un additif de coefficient de dilatation élevé, par conséquent de faible  $T_g$  (PVAc, PBA...), est alors préféré. On a ainsi  $T > T_{g, \text{add}}$  tout au long du procédé. Un tel additif favorise la compensation du retrait par une forte expansion thermique de la phase thermoplastique, suivie d'une importante formation de microvides au cours du refroidissement. Mais une polymérisation à haute température permet également une expansion thermique importante de la phase UPR non vitreuse, ce qui diminue son retrait (le retrait thermique du réseau polyester vitreux est nettement plus faible).

- Polymérisation à basse température ( $T < 100^{\circ}\text{C}$ )

La compensation du retrait via l'expansion thermique de l'additif (formation de vide au cours du refroidissement) est alors relativement faible. L'effet qui prédomine est sa capacité à former des microvides en réponse au retrait de polymérisation. Un additif de  $T_g$  relativement haute (PMMA...) peut parfois être plus efficace qu'un additif de basse  $T_g$  à ce niveau [Bulliard, 2004].

#### ❖ **Mécanisme de formation des microvides au cours de la polymérisation des matrices UPR + add. conventionnelles**

Un mécanisme d'évolution de la morphologie des mélanges UPR + add. conventionnels au cours de la polymérisation de la résine, et de formation des microvides dans la phase thermoplastique (**Figure I.15**), a été proposé par Suspène [Suspène *et al.*, 1990A et 1991].



**Figure I.15.** Evolution de la morphologie et formation de microvides au cours de la polymérisation de matrices conventionnelles UPR + add. [Suspène *et al.*, 1990A et 1991 ; Boyard, 2003].

Ce type de mécanisme est aujourd'hui communément admis. L'évolution morphologique d'un mélange UPR + add. miscible initialement correspond à celle des domaines macroséparés riches en additif d'un mélange initialement non miscible.

Parmi les additifs anti-retrait conventionnels les plus connus, on compte par ordre décroissant de polarité : PU > polyester saturé > PVAc > PMMA > PS > PE. Le prépolymère polyester insaturé étant assez polaire, la miscibilité initiale de l'additif dans la résine est en général liée à sa polarité. Le PU et le polyester saturé sont miscibles dans une résine UP avant polymérisation, alors que le PS et le PE sont immiscibles. Le PVAc et le PMMA sont généralement miscible et immiscible respectivement.

Les différentes étapes du mécanisme (**Figure I.15**) sont décrites ci-dessous :

- 1) A la température de polymérisation considérée, le mélange réactif est initialement miscible (a) ou non miscible (b). En cas d'immiscibilité (miscibilité partielle), une phase riche en additif thermoplastique (additif, styrène et peu de prépolymère UP) est dispersée dans une phase continue riche en UP (UP, styrène et peu d'additif). On s'intéresse par la suite à l'ensemble du système miscible (a) et aux domaines macroséparés riches en additif du système non miscible (b) qui ont un comportement similaire.
- 2) Lorsque la polymérisation de la résine UP débute, des microgels de hauts poids moléculaires sont formés. Il en découle une baisse de la miscibilité du mélange. A un certain taux de conversion, la séparation de phase a lieu : les microgels précipitent en une phase dispersée riche en UP, la phase continue étant riche en additif. Les microgels se rassemblent en amas qui constitueront après polymérisation des nodules polyester.
- 3) La copolymérisation se poursuit. Aux taux faibles et moyens en additif, les nodules UPR coalescent pour former une phase continue UPR gélifiée, c'est la macrogélification. Dans le cas d'un taux moyen en additif (5-8% à 20-30%), les phases UPR et thermoplastique sont co-continues. La morphologie globale est généralement considérée comme figée au point de gel.
- 4) La vitesse de la réticulation est proche de son point maximum et les contraintes internes engendrées par le retrait de la phase polyester gélifiée sont considérables. Ces contraintes sont relaxées par la formation de microvides dans la phase thermoplastique ductile (de plus faible résistance à la rupture que la phase UPR), ce qui conduit à une compensation du retrait de polymérisation. Les microvides sont localisés à l'interface UPR / additif ou au cœur de la phase thermoplastique.
- 5) La morphologie finale d'un mélange initialement miscible est co-continue pour un taux moyen en additif. Mais elle peut également être discrète en additif pour un taux faible en additif (< 5-8%), ou discrète en réseau polyester pour un taux important en additif thermoplastique (> 20-30%). Si la compensation du retrait est efficace, la phase thermoplastique contient de nombreux microvides. Dans le cas du mélange initialement non miscible, la phase dispersée présente une morphologie similaire à celle du mélange initialement miscible.

Un mécanisme plus complexe au niveau de la séparation de phase a été proposé par Li [Li et *al.*, 2000].

Le mécanisme présenté est naturellement applicable aux additifs conventionnels PVAc et P(MMA-co-S), a priori respectivement miscible et immiscible initialement dans la résine UP, ces additifs étant étudiés en tant qu'additifs thermoplastiques de références dans ce travail.

La compensation du retrait des UPR par un BCP nanostructurant n'a à notre connaissance jamais été étudiée. Par extrapolation du mécanisme présenté à la polymérisation de matrices nanostructurées, on pourrait s'attendre à la formation non pas de microvides, mais de nanovides dans les nanodomaines poly(acrylate de butyle) ségrégués.

### **I.3.3. Compensation du retrait de la matrice UPR par un additif thermoplastique conventionnel PVAc ou PMMA**

Quelques exemples de compensation du retrait de réseaux UPR par un additif anti-retrait conventionnel PVAc ou PMMA sont présentés.

Outre la composition du mélange UPR + add. (type de polyester insaturé, taux de styrène, type et taux d'additif), la température et la pression appliquées au cours de la polymérisation, ainsi que la cinétique de polymérisation, sont des variables importantes à considérer.

Par la suite, on entendra par « cinétique lente de polymérisation » une polymérisation de plusieurs heures, par « cinétique moyennement rapide » une polymérisation de quelques dizaines de minutes (moins d'une heure), et enfin par « cinétique rapide » une polymérisation en moins de 5 minutes.

La polymérisation rapide d'une matrice UPR + add. engendre souvent à pression atmosphérique la formation de macrofissures en réponse au retrait de polymérisation. Ces macrofissures sont indésirables car elles dégradent énormément l'aspect du matériau et ses propriétés mécaniques. Mesurer le retrait d'un matériau fissuré n'étant pas pertinent, une cinétique de polymérisation plus lente doit être utilisée dans ce cas, afin de favoriser une contraction du matériau et la formation de microvides dans la phase thermoplastique. La cinétique de polymérisation peut être ralentie en diminuant la concentration en amorceur, en changeant le système d'amorçage, en diminuant la température appliquée, mais également en diminuant la masse du système réactif afin d'éviter un emballement de la polymérisation en raison d'une exothermie trop importante.

La polymérisation sous pression permet généralement de polymériser rapidement des mélanges à base de résine UP en évitant la formation de macrofissures dans le réseau polyester.

#### **❖ Polymérisation des matrices à pression atmosphérique**

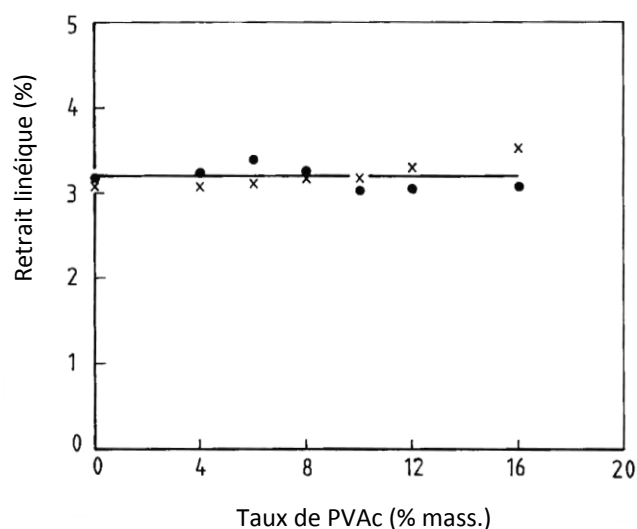
Une étude de Bucknall est comparée dans cette partie à une étude réalisée par Huang. Les matrices UPR + add. étudiées sont polymérisées à pression atmosphérique, à température moyennement élevée (110-120°C), avec une cinétique moyennement rapide de polymérisation.

Bucknall [Bucknall *et al.*, 1991] montre que le PVAc ne compense pas toujours le retrait du réseau polyester. Le retrait linéique des matrices UPR + PVAc étudiées reste constant lorsque le taux de PVAc augmente de 0% à 16%, l'effet de dilution n'étant même pas observé (**Figure I.16**). L'effet de dilution de l'additif pourrait être compensé, selon l'auteur, par une diminution de volume engendrée par la démixtion du mélange au cours de la réaction.

Huang [Huang *et al.*, 1996] observe en revanche une diminution relativement linéaire du retrait volumique de matrices UPR + add. lorsque le taux de PVAc ou de PMMA augmente (**Tableau I.4**). L'additif PMMA de haute  $T_g$  est presque aussi efficace que l'additif PVAc de basse  $T_g$  pour compenser le retrait du réseau polyester à température et vitesse de polymérisation moyennement élevées. Des évolutions (avec la concentration en additif) et des valeurs de retraits similaires ont également été trouvées par Huang avec des additifs PS et PU.

Le retrait du styrène est logiquement plus important que celui de la résine, la concentration en fonctions vinyle réactives du styrène étant plus importante que celle du polyester insaturé.

Les résultats de Bucknall et Huang sont très différents, les matrices étudiées et les conditions d'expériences (température, pression et cinétique de polymérisation) étant pourtant comparables. Cela montre à quel point la compensation du retrait des UPR par un additif thermoplastique est un phénomène complexe. Cependant Bucknall ne précise pas le taux de styrène du réseau polyester des matrices UPR + PVAc qu'il étudie. Or, il convient de faire attention à comparer des matrices composées d'un même réseau polyester, le retrait de ce dernier ayant tendance à augmenter avec le taux de styrène. L'additif PVAc ayant été incorporé sous forme de solution dans le styrène, le taux de styrène du réseau pourrait augmenter avec le taux de PVAc, ce qui compenserait l'effet de dilution.



**Figure I.16.** Influence du taux de PVAc sur le retrait linéique de matrices UPR + PVAc polymérisées à 120°C et à pression atmosphérique. Retraits déterminés par mesure dimensionnelle (●), ainsi qu'à partir des densités des mélanges réactifs et polymérisés (×) [UPR isophthalique AM/Al/PG/DEG ; polymérisation en quelques dizaines de minutes] [Bucknall *et al.*, 1991].

	styrène	UPR	UPR + x% PVAc			UPR + x% PMMA		
x (% mass.)	-	-	5	10	15	5	10	15
Retrait volumique	14,1	7,4	5,0	3,1	0,7	5,5	3,5	1,1

**Tableau I.4.** Retrait volumique du styrène, d'une résine UP, et de mélanges UPR + PVAc et UPR + PMMA après polymérisation à 110°C et à pression atmosphérique [UPR isophthalique AF/Al/PG,  $r_1 = 2$  ; polymérisation en quelques dizaines de minutes] [Huang *et al.*, 1996].

#### ❖ Polymérisation des matrices sous pression

##### Influence de la pression sur le retrait des matrices

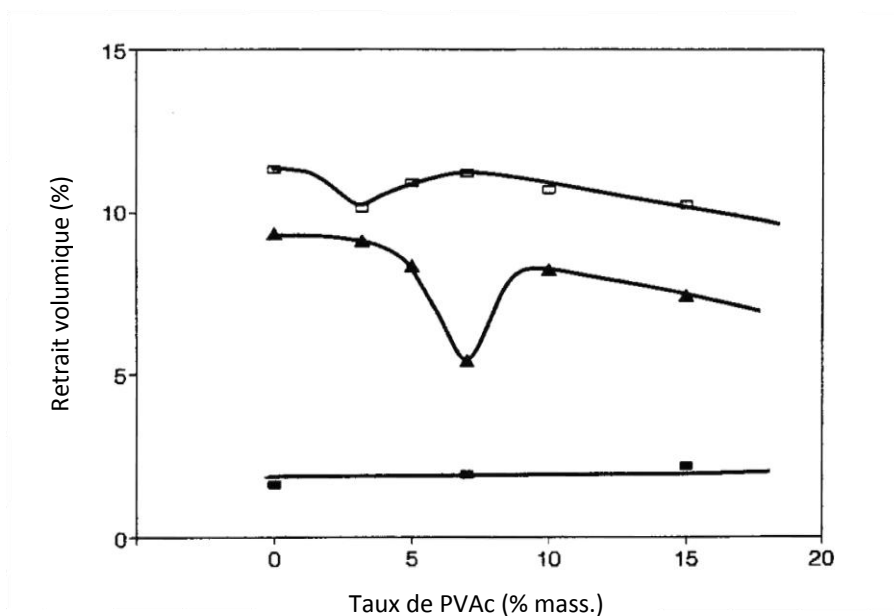
Ruffier [Ruffier *et al.*, 1993] étudia l'influence de la pression sur le retrait de matrices UPR + PVAc polymérisées à 4, 16 et 50 bar, à température élevée (135°C), avec une cinétique rapide de polymérisation (**Figure I.17**).



L'appareil utilisé est adapté au moulage par compression des compounds BMC et SMC mais aussi de systèmes réactifs plus fluides comme les pâtes (résines chargées), les résines et les monomères (styrène...). Le volume de PVAc a été soustrait lors du calcul du retrait afin d'éliminer l'effet de dilution de l'additif. La différence de retrait volumique entre le réseau polyester seul et les matrices additivées devrait donc correspondre aux fractions volumiques de vide. Une pression relative supérieure à 1 bar est nécessaire pour empêcher l'apparition de microfissures.

Le retrait du réseau polyester et des matrices additivées augmente de façon conséquente lorsque la pression augmente de 4 à 50 bar. A 4 bar, le PVAc ne semble pas permettre la formation de microvides compensateurs de retrait, quel que soit le taux d'additif incorporé. Des microvides sont en revanche formés en présence de PVAc à 16 et 50 bar, avec un taux optimal en additif de 7% et de 3% respectivement (compensation partielle du retrait). Le retrait élevé du réseau polyester à 16 et 50 bar a engendré des contraintes internes suffisantes pour permettre la cavitation de la phase thermoplastique, ce qui n'est pas le cas à 4 bar.

Le faible retrait volumique de la résine UP à 4 bar (environ 2%) s'explique par son expansion thermique importante au cours de sa polymérisation à température et à vitesse de polymérisation élevées (exothermie importante). Cette forte expansion thermique est également présente à 16 et 50 bar mais le retrait reste important en raison de la pression élevée appliquée.

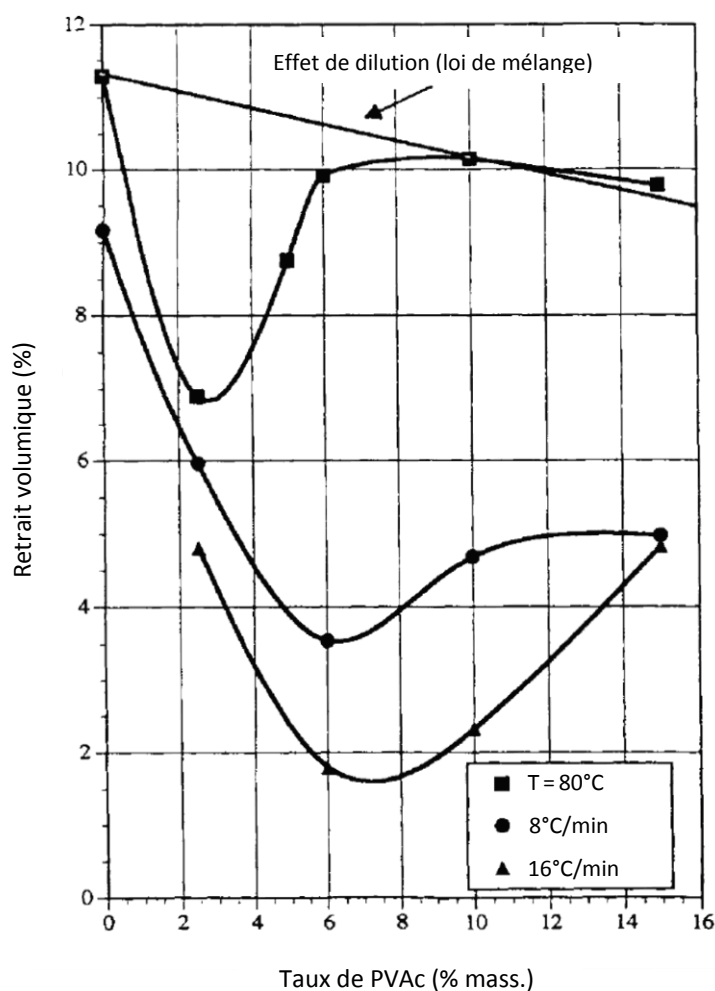


**Figure I.17.** Influence du taux de PVAc sur le retrait volumique de matrices UPR + PVAc polymérisées à 135°C à une pression de 4 bar (■), 16 bar (▲) et 50 bar (□) [UPR AM/PG,  $r_1 = 2$  ; polymérisation en 1 à 2 minutes ; le volume de PVAc a été soustrait au cours du calcul du retrait afin d'éliminer l'effet de dilution de l'additif] [Ruffier *et al.*, 1993].

#### Influence du cycle de polymérisation sur le retrait des matrices

Kinkelaar [Kinkelaar *et al.*, 1995] étudia quant à lui l'influence du cycle de polymérisation sur le retrait de matrices UPR + PVAc polymérisées dans un dilatomètre à 7 bar (**Figure I.18**). Une isotherme à 80°C (cinétique lente de polymérisation), et deux rampes en température de 25°C à 190°C à 8°C/min et 16°C/min (cinétiques moyennement rapides) sont utilisées.

Lorsque la vitesse de polymérisation augmente, le retrait du réseau polyester seul diminue et la compensation du retrait par le PVAc s'améliore, d'où un retrait plus faible de la matrice additivée. Mais la compensation du retrait n'est pas linéaire avec le taux de PVAc. La compensation du retrait par l'effet de dilution de l'additif peut être considérée comme telle (loi de mélange), mais la formation de microvides est en revanche optimale à un certain taux d'additif. Le taux optimum d'additif augmente avec la vitesse de polymérisation, ce dernier étant de 2,5% à 80°C, 6% à 8°C/min et 7% à 16°C/min. L'auteur en déduit donc que pour les procédés à cinétique lente de polymérisation, comme le moulage au contact, le taux optimum d'additif est de 2-3%. En procédé RTM, où la cinétique de polymérisation est moyennement rapide, ce taux est en revanche de 6-7%. Par extrapolation, dans le cas d'un procédé ayant une cinétique rapide de polymérisation, comme les procédés BMC et SMC (la matière chauffe à environ 200°C/min), environ 15% d'additif devrait idéalement être incorporé, ce qui correspond à la teneur approximative en additif de la matrice des composites BMC et SMC conventionnels.



**Figure I.18.** Influence du taux de PVAc sur le retrait volumique de matrices UPR + PVAc polymérisées dans un dilatomètre à une pression de 7 bar par une isotherme à 80°C (■) (plusieurs heures de réaction), ainsi que par des rampes en température de 25°C à 190°C à 8°C/min (●) (22 minutes de réaction) et à 16°C/min (▲) (12 minutes de réaction) [UPR AM/PG,  $r_1 = 2$ ] [Kinkelaar *et al.*, 1995].

La formation de microvides semble être favorisée par une augmentation de la vitesse de polymérisation. Les contraintes internes dues au retrait local du réseau polyester augmentent rapidement lors d'une cinétique rapide de polymérisation, ce qui engendre une cavitation de la phase thermoplastique plutôt qu'une contraction du matériau dans son ensemble. Malgré l'effet de dilution, une augmentation du taux en additif peut conduire à une augmentation du retrait de la matrice en raison d'une formation de microvides moins importante. En effet, lorsque le rapport additif / UPR augmente, les contraintes internes issues du retrait de polymérisation du réseau diminuent. Ainsi, un taux optimal en additif peut parfois être observé.

Mais une augmentation de la vitesse de polymérisation entraîne également une augmentation de l'expansion thermique de la résine et de l'additif, l'exothermie étant moins bien évacuée. D'où une diminution du retrait du réseau UPR, ainsi qu'une augmentation du volume de vide formé au cours du refroidissement du matériau.

Une augmentation de la vitesse de polymérisation semble donc être favorable à une diminution du retrait de la matrice à tout point de vue (diminution du retrait du réseau UPR, augmentation de la formation de microvides en réponse au retrait de polymérisation, et augmentation du volume de vide au cours du refroidissement du matériau). Mais si l'on considère le retrait linéique, l'augmentation de la vitesse de polymérisation (et de la température appliquée) est encore plus avantageuse. En effet, seul le retrait à partir du point de gel est généralement comptabilisé dans le retrait linéique. Au cours d'une cinétique rapide de polymérisation, le point de gel est souvent obtenu avant que la température appliquée ne soit atteinte. L'expansion thermique à partir du point de gel est donc bien supérieure à celle d'une cinétique lente de polymérisation (la contribution du chauffage et de l'exothermie étant plus marquée).

## ❖ Conclusion

Dans certains cas, l'additif thermoplastique n'apporte aucune compensation du retrait de la matrice UPR. Lorsqu'il y a compensation, un additif de haute  $T_g$  comme le PMMA peut être aussi efficace qu'un additif de  $T_g$  relativement basse comme le PVAc, à température et vitesse de polymérisation modérées.

Une augmentation de la pression entraîne une augmentation du retrait du réseau polyester et par conséquent une augmentation du retrait des matrices UPR + add. Cette augmentation de la pression ne semble pas gêner pour autant la formation de microvides dans la phase thermoplastique.

Une augmentation de la vitesse de polymérisation (et de la température appliquée) tend à diminuer le retrait de la matrice UPR + add. via une diminution du retrait du réseau UPR (augmentation de l'expansion thermique de la résine), une augmentation de la formation de microvides en réponse au retrait de polymérisation (contraintes internes supérieures), et une augmentation du volume de vide au cours du refroidissement du matériau (augmentation de l'expansion thermique de l'additif).

La compensation du retrait du réseau UPR n'est pas toujours linéaire avec la concentration en additif. La contribution due à l'effet de dilution peut être considérée comme telle (loi de mélange). En revanche la formation de microvides est parfois optimale pour un certain taux en additif. Lorsque le rapport additif / UPR augmente, les contraintes internes issues du retrait de polymérisation du réseau diminuent, ce qui engendre moins de vide dans la phase thermoplastique. Ainsi, un taux optimal en additif peut parfois être observé.

## **I.4. Renforcement de la matrice UPR**

Après une introduction sur le renforcement des thermodurcissables (propriétés mécaniques considérées, différents types d'agents de renfort et principaux mécanismes de renforcement), différents exemples de renforcement des réseaux UPR sont présentés (via l'incorporation de particules inorganiques, de nanotubes de carbone, de particules core-shell à cœur élastomère et d'élastomères liquides), l'influence des additifs anti-retrait conventionnels PVAc et PMMA sur la résistance à la rupture de la matrice étant également étudiée.

### **I.4.1. Introduction**

Les thermodurcissables étant des matériaux fragiles, de nombreuses tentatives ont été réalisées en vue d'améliorer leur résistance à la rupture et leur ténacité.

Une rupture de type fragile peut être décomposée en deux phases : l'amorçage de fissures, et la propagation de ces fissures jusqu'à la rupture du matériau. L'amorçage peut être défini comme la formation de microfissures, défauts à forte concentration de contrainte, à partir de défauts quelconques contenus dans le matériau (inclusions, porosités, rayures...). Le chargement important d'un matériau fragile non fissuré conduit donc à sa rupture par amorçage et propagation de fissures. Cependant, de nombreux matériaux soumis à des efforts cycliques ont déjà en leur sein des fissures de fatigue. Seule la phase de propagation intervient alors dans leur rupture.

La résistance à la rupture d'un matériau (amorçage + propagation de fissures) est généralement déterminée par mesure à faible vitesse de chargement de la contrainte, de la déformation et de l'énergie absorbée à la rupture (en traction, flexion...), ou par mesure de la résistance au choc (énergie de rupture à haute vitesse de chargement). La ténacité d'un matériau étant sa capacité à résister à la propagation de fissures, l'amorçage n'est pas comptabilisé dans cette propriété. La ténacité est caractérisée par des paramètres intrinsèques : le facteur d'intensité de contrainte critique  $K_c$  et le taux de restitution d'énergie critique  $G_c$ . Ces paramètres sont déterminés expérimentalement par traction ou flexion d'une éprouvette préfissurée. Lorsque la force appliquée est normale au plan de fissure (mode I),  $K_c$  et  $G_c$  sont notés respectivement  $K_{IC}$  et  $G_{IC}$ .

Le renforcement d'un matériau est réalisé par l'introduction d'une phase renforçante. Cependant, si l'incorporation d'une seconde phase dans un thermodurcissable améliore souvent la ténacité, l'amélioration de la résistance à la rupture globale (résistance à l'amorçage et à la propagation de fissures) est moins évidente, les interfaces créées pouvant être propices à l'amorçage de fissures. En effet, les domaines présentant une grande différence de module avec le réseau sont des zones de concentration de contrainte qui peuvent conduire à une diminution de la résistance à l'amorçage. Si l'adhésion de la phase renforçante au réseau est de plus relativement faible, la résistance à l'amorçage de fissures peut diminuer de façon considérable (une fissure de taille conséquente peut être rapidement formée). L'agent de renfort peut ainsi conduire à une forte diminution de l'énergie de rupture, malgré une augmentation de la ténacité.

Parmi les composés les plus courants renforçant les thermodurcissables, on peut distinguer :

- Les agents de renfort conventionnels :

Les composites sont généralement renforcés par des fibres de verre, de carbone ou d'aramide pour ne citer que ces matériaux (filaments de plusieurs  $\mu\text{m}$  de diamètre). Le renfort peut se présenter sous différentes formes : fibres courtes, longues, continues, mats, tissus...

- Les particules préformées à disperser :  
particules inorganiques, nanotubes de carbone, particules polymères de type core-shell...
- Les additifs thermoplastiques :  
Ces polymères peuvent être liquides (élastomères liquides : PBA, polybutadiène, copolymères butadiène-acrylonitrile CTBN et ETBN...), élastomères, ductiles ou encore vitreux à température ambiante. Les copolymères à blocs (étudiés en partie I.6) font partie de cette catégorie d'agents renforçants.

Les principaux mécanismes de renforcement des thermodurcissables par ces différents agents de renfort sont : la **cavitation** (dans le cas d'un additif élastomère), l'**ancrage du fond de fissure**, la **déviation de fissure**, la **formation de microfissures**, le **pontage de fissure**, ainsi que la **rupture et le déchaussement des fibres** (dans le cas d'un renfort fibreux) [Ruiz-Perez *et al.*, 2008 ; Kawaguchi *et al.*, 2003].

Dans le cas d'un additif élastomère, le mécanisme principal de renforcement du réseau est la **cavitation**. La cavitation en elle-même des domaines élastomères au voisinage du fond de fissure n'absorbe qu'une faible quantité d'énergie, certains auteurs l'ayant estimée à environ 10% du renforcement observé [Scodellaro, 2001]. Mais cette dernière entraîne cependant une **augmentation de la déformation plastique du réseau par cisaillement** entre les domaines cavités, qui constitue la majeure partie du renforcement [Ruiz-Perez *et al.*, 2008] (la cavitation a pour effet de supprimer la triaxialité des contraintes, la déformation plastique par bandes de cisaillement étant plus aisée avec un état de contraintes planes [Collyer *et al.*, 1994]). Outre la consommation d'énergie, cette déformation plastique du réseau conduit à un émoussement du fond de fissure et par conséquent à une diminution de la concentration de contrainte, ce qui permet au matériau de supporter une charge plus importante avant de rompre [Ruiz-Perez *et al.*, 2008].

La cavitation a été observée avec des domaines élastomères microniques mais aussi submicroniques. Liu [Liu *et al.*, 2008] a observé récemment la cavitation de domaines élastomères de seulement 15 nm de diamètre, dans un réseau époxyde nanostructuré par un BCP.

#### **I.4.2. Exemples de renforcement de la matrice UPR**

Le renforcement de réseaux polyester par des particules préformées, rigides (particules inorganiques et nanotubes de carbone) ou à cœur élastomère (particules core-shell), est tout d'abord étudié. Ces particules initialement agglomérées doivent être dispersées efficacement dans la résine, ce qui n'est pas toujours évident. On s'intéresse ensuite à l'incorporation d'élastomères liquides CTBN et ETBN. L'influence des additifs anti-retrait conventionnels PVAc et PMMA sur la résistance à la rupture de la matrice est finalement discutée.

##### **❖ Renforcement de la matrice UPR par des particules rigides**

- UPR + AI

Singh [Singh *et al.*, 2002] étudia l'incorporation de particules sphériques d'aluminium de différentes tailles (20  $\mu\text{m}$ , 3,5  $\mu\text{m}$  et 100 nm de diamètres moyens) en tant qu'agent de renfort dans un réseau UPR. Ces particules sont dispersées dans la résine réactive par agitation mécanique suivie d'ultrasons (les ultrasons permettent de casser la plupart des agglomérats). L'incorporation de 5% (2,3% vol.) de particules de 3,5  $\mu\text{m}$  ou 100 nm entraîne une **augmentation du  $K_{IC}$  de 40-45%** contre seulement 12% dans le cas des particules de 20  $\mu\text{m}$ . Le mécanisme principal de renforcement, mis en évidence par microscopie SEM sur les faciès de rupture, est l'**ancrage du fond de fissure**. Des particules microniques de petites tailles ( $\approx 3 \mu\text{m}$ ) permettent donc un ancrage du fond de fissure aussi efficace que des particules nanométriques ( $\approx 100 \text{ nm}$ ), ce qui n'est pas le cas de particules microniques de grandes dimensions ( $\approx 20 \mu\text{m}$ ). Une **diminution de la contrainte à la rupture** en traction est en revanche observée. L'introduction des particules d'aluminium a donc entraîné une diminution conséquente de la résistance à l'amorçage qui n'a pu être compensée par l'amélioration de la ténacité. Dans le cas des particules de 100 nm, cette diminution de la résistance à l'amorçage est certainement engendrée par les quelques agglomérats restant malgré l'utilisation des ultrasons. Une augmentation logique du module d'élasticité de la matrice est par ailleurs obtenue.

- UPR +  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Singh [Zhang *et al.*, 2004] étudia également la dispersion de particules sphériques d'alumine de différentes tailles (35  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$  et 15 nm de diamètres moyens) dans une même résine UP par agitation mécanique suivie d'ultrasons. Une légère diminution de la ténacité ( $K_{IC}$ ) du matériau a cependant été observée. Cette absence de renforcement a été attribuée à une mauvaise adhésion des particules au réseau polyester, rendant inefficace le mécanisme d'**ancrage du fond de fissure**. Un additif de type organosilane fut alors incorporé au cours de la dispersion des particules. Cet additif joue le rôle de pont chimique entre les particules et le réseau UPR. La dispersion de 5% (2,3% vol.) de particules d'alumine de 15 nm dans la résine en présence de cet agent pontant conduit à une **augmentation du  $K_{IC}$  de 80%**, l'excellente adhésion particules / réseau permettant un ancrage efficace du fond de fissure.

- UPR +  $\text{TiO}_2$

Evora [Evora *et al.*, 2003] étudia l'incorporation de particules sphériques de dioxyde de titane (36 nm de diamètre moyen) en tant qu'agent renforçant dans un réseau UPR. Une bonne dispersion de ces particules nanométriques dans la résine a été obtenue par agitation mécanique pendant 5 minutes suivie d'ultrasons pendant 70 minutes. L'incorporation de seulement 1% vol. de particules permet une **augmentation du  $K_{IC}$  de 57%** par **ancrage du fond de fissure** (mécanisme principal de renforcement mis en évidence par microscopie SEM). La **contrainte à la rupture** en traction de la matrice n'est en revanche **pas significativement améliorée**, la diminution de la résistance à l'amorçage compensant l'amélioration de la ténacité.

- UPR + montmorillonite

Xu [Xu *et al.*, 2005] dispersa des nanofeuillets de montmorillonite (modifiée par un ammonium quaternaire) dans une résine UPR AM/PG ( $r_1 = 2$ ) par agitation mécanique suivie d'ultrasons pendant 2 heures. La bonne intercalation des feuillets par la résine a été démontrée par diffraction des rayons X. L'incorporation de 5% d'argile lamellaire entraîne une **augmentation du  $K_{IC}$  de la matrice de 30%** ainsi qu'une augmentation du module de 17%, mais une **diminution de la contrainte à la rupture** en

traction de **25%**. L'amélioration de la ténacité pourrait être due principalement à la **dévi**ation des fissures, ces dernières devant passer entre les nanofeuillets pour se propager (tortuosité importante).

- UPR + nanotubes de carbone

Seyhan [Seyhan *et al.*, 2007] étudia l'incorporation de nanotubes de carbone multi-parois (15 nm de diamètre moyen, environ 50  $\mu\text{m}$  de longueur) en tant qu'agent de renfort dans un réseau polyester. La dispersion des nanotubes dans la résine a été réalisée à l'aide de deux procédés différents : l'utilisation d'un mélangeur à cylindres et celle d'un bain à ultrasons. Cependant, des problèmes d'évaporation consécutive du styrène ont été rencontrés au cours de ces deux procédés. Une résine sans styrène (polyester insaturé seul) fut alors utilisée pour disperser les nanotubes à l'aide du mélangeur à cylindres. Une quantité précise de styrène fut ensuite ajoutée et homogénéisée par agitation mécanique conventionnelle afin d'obtenir une résine à 25% de styrène. Des nanotubes de carbone multi-parois fonctionnalisés par des groupes amine ont également été utilisés. La dispersion des nanotubes non fonctionnalisés dans la résine est assez bonne bien que quelques agglomérats de 500 nm puissent être trouvés. La dispersion des nanotubes fonctionnalisés  $\text{NH}_2$  est quant à elle excellente, aucun agglomérat n'ayant pu être mis en évidence par microscopie TEM. Les fonctions amine semblent donc améliorer la dispersion des nanotubes dans la résine. La **contrainte à la rupture** en traction de la matrice est **améliorée de 3%** avec 0,5% de nanotubes non fonctionnalisés, et de **10%** avec les nanotubes fonctionnalisés mieux dispersés. La présence des nanotubes entraîne cependant une augmentation de l'écart-type. Le mécanisme de renforcement n'est pas discuté par l'auteur, mais l'**ancrage du fond de fissure** est certainement le mécanisme prépondérant.

❖ **Renforcement de la matrice UPR par des particules core-shell à cœur élastomère (CSR)**

La dispersion de particules core-shell à cœur élastomère PBA et écorce réticulée à base de PMMA [80-85% mol. de PBA, diamètre moyen de 230 nm] dans une résine orthophtalique AM/AO/PG ( $r_1 = 2$ ) a été étudiée par Huang [Huang *et al.*, 2008]. La dispersion des CSR dans la résine n'est pas optimale, des agglomérats d'1 à 3  $\mu\text{m}$  étant observés. L'incorporation de 5% de CSR dans le réseau UPR entraîne une **augmentation du  $K_{IC}$  de 48%**, une **augmentation du  $G_{IC}$  de 116%**, mais une **diminution de la contrainte à la rupture** en traction et de la **résistance au choc** d'environ **15%**. L'amélioration de la ténacité serait due à la **cavitation** du cœur élastomère des particules avec augmentation de la déformation plastique du réseau par cisaillement.

❖ **Renforcement de la matrice UPR par des élastomères liquides CTBN et ETBN**

Suspène [Suspène *et al.*, 1990B] étudia le renforcement d'un réseau UPR (70/30) isophtalique par un élastomère liquide CTBN et par un mélange d'élastomères liquides CTBN / ETBN. Les additifs thermoplastiques CTBN et ETBN sont des copolymères butadiène-acrylonitrile, le CTBN étant terminé carboxyle et l'ETBN terminé époxyde. L'additif CTBN étant immiscible dans la résine réactive (miscibilité partielle), les matrices polymérisées présentent une morphologie macroséparée discrète, composée de domaines sphériques riches en élastomère dispersés dans une phase UPR continue. L'additif ETBN serait en revanche miscible dans la résine réactive en raison de la bonne compatibilité de ses groupes époxyde terminaux. Les motifs butadiène des additifs CTBN et ETBN sont susceptibles de réagir avec la résine au cours de la polymérisation, ce qui pourrait améliorer l'adhésion des

domaines macroséparés riches en élastomère avec le réseau polyester. Les résistances au choc du réseau polyester seul et de différentes matrices additivées sont présentées en **Tableau I.5**.

	UPR	UPR + 5% CTBN	UPR + 5% CTBN / ETBN (90/10)	UPR + 15% CTBN / ETBN (90/10)
$\phi_{\text{moy}}^1$ ( $\mu\text{m}$ )	-	$12 \pm 8$	$5 \pm 2,7$	$7,6 \pm 4,1$
Résistance au choc ( $\text{kJ/m}^2$ )	$6,2 \pm 1,8$	$6,8 \pm 2,2$	$7,4 \pm 1,3$	$5,2 \pm 2,1$

<sup>1</sup> Diamètre moyen des domaines macroséparés riches en élastomère

**Tableau I.5.** Renforcement d'un réseau UPR par un élastomère liquide CTBN, ainsi que par un mélange CTBN / ETBN (90% mass. / 10% mass.) [UPR (70/30) isophtalique AM/Al/PG/DEG ; CTBN :  $\overline{M}_n = 3600$  g/mol, 33% mol. de butadiène ; ETBN :  $\overline{M}_n = 3840$  g/mol, 33% mol. de butadiène] [Suspène *et al.*, 1990B].

L'incorporation de 5% de CTBN dans le réseau UPR entraîne une **augmentation de la résistance au choc de 10%**. Un renforcement de **20%** est obtenu si 10% du CTBN introduit est remplacé par de l'ETBN. La **cavitation** des domaines riches en élastomère (avec augmentation de la déformation plastique du réseau par cisaillement) devrait être le mécanisme de renforcement prépondérant, même si ce mécanisme n'est pas discuté par l'auteur. Aux taux supérieurs en élastomère (15% de mélange CTBN / ETBN), la résistance au choc diminue.

Le remplacement de 10% du CTBN incorporé par de l'ETBN se traduit par une diminution de la taille des domaines ségrégés, ce qui explique le meilleur renforcement observé. Cette diminution de la taille des domaines élastomères est a priori favorable à une augmentation de la résistance à l'amorçage (« défauts » plus petits) et de la ténacité (surface d'interface plus grande). Suspène pense que l'introduction d'ETBN permet une diminution de la tension interfaciale entre les domaines riches en élastomère et le réseau, ce qui explique la diminution de la taille des domaines. L'ETBN pourrait jouer le rôle d'un tensioactif.

#### ❖ Influence des additifs anti-retrait conventionnels PVAc et PMMA sur la résistance à la rupture de la matrice UPR

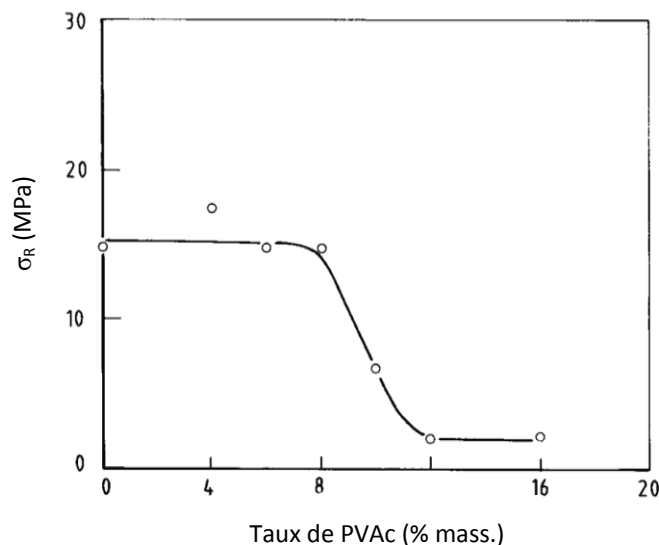
L'influence de la concentration en PVAc sur la résistance à la rupture de matrices UPR + PVAc a été étudiée par Bucknall [Bucknall *et al.*, 1991] (**Figure I.19**).

Bucknall montre que le taux de PVAc a peu d'influence sur la résistance à la rupture de la matrice lorsque la phase riche en PVAc est discrète (taux de PVAc inférieurs à 8%). Entre 8% et 12% de PVAc, le passage de la morphologie discrète à la morphologie co-continue, se traduit en revanche par une **chute brutale de la contrainte à la rupture**. En morphologie discrète, les domaines riches en PVAc sont suffisamment petits pour éviter la diminution de la résistance de la rupture. La phase PVAc co-continue de faible adhésion avec le réseau entraîne en revanche une chute de la résistance à l'amorçage et même de la ténacité. Les caractérisations mécaniques présentées en **Figure I.19** ont été effectuées à 80°C, mais une courbe d'allure similaire a été obtenue par Bucknall à température ambiante.

Par ailleurs, Huang a étudié la résistance à la rupture de nombreuses matrices UPR + 10% PVAc (morphologie macroséparée co-continue) et UPR + 10% PMMA (morphologie macroséparée discrète)



en faisant varier le type de réseau polyester [Huang *et al.*, 1998B]. Or, la résistance au choc et la contrainte à la rupture des matrices UPR + PMMA sont inférieures à celles des matrices UPR + PVAc quelle que soit la nature du réseau UPR. La diminution de la résistance à la rupture de la matrice est donc a priori encore plus importante avec un additif PMMA.



**Figure I.19.** Influence du taux de PVAc sur la contrainte à la rupture en traction ( $\sigma_R$ ) à 80°C de matrices UPR + PVAc (UPR isophthalique AM/Al/PG/DEG) [Bucknall *et al.*, 1991].

## ❖ Conclusion

La dispersion de particules préformées (particules inorganiques, nanotubes de carbones, particules core-shell à cœur élastomère...) nanométriques ou microniques dans la matrice UPR conduit souvent à une amélioration de la ténacité. Cependant, la résistance à la rupture de la matrice (contrainte à la rupture, résistance au choc...) diminue ou n'est que très faiblement améliorée en raison de la diminution de la résistance à l'amorçage (il est souvent difficile en plus d'éviter la présence de quelques agglomérats). Par ailleurs, l'étape de dispersion des particules (agitation mécanique suivie d'ultrasons pendant au moins 1 heure), retarderait la mise en œuvre d'un composite additivé par ce type d'agent de renfort [un additif thermoplastique (CTBN, ETBN, BCP...) peut généralement être homogénéisé très rapidement dans une formulation à base de résine UP, les additifs solides ou de fortes viscosités pouvant être introduits via une solution dans le styrène].

Un mélange d'élastomères liquides réactifs CTBN / ETBN permet d'améliorer la résistance au choc de la matrice UPR de 20% aux faibles taux en additif, malgré la macroséparation de phase.

Les additifs anti-retrait conventionnels PVAc et PMMA entraînent à partir de 10% en additif, une forte diminution de la résistance à la rupture de la matrice UPR.

Ces résultats confirment qu'il est généralement plus difficile d'améliorer la résistance à la rupture d'un thermodurcissable que sa ténacité via l'incorporation d'une phase renforçante (le meilleur renforcement de la résistance à la rupture de la matrice UPR a été obtenu avec le mélange d'élastomères CTBN / ETBN, la résistance au choc ayant seulement augmenté de 20%). En théorie, une simple incorporation de bulles dans un réseau permet d'ailleurs d'améliorer la ténacité, mais la résistance à la rupture s'effondre en raison de la diminution de la résistance à l'amorçage.

## I.5. Mûrissement conventionnel de la résine UP par l'oxyde de magnésium

Les compounds SMC doivent présenter une viscosité très élevée à température ambiante afin d'être aisément acheminés, découpés, défilmés et déposés dans la presse sans être altérés lors de leur moulage. Or, lors de leur élaboration, la pâte (résine UP chargée et formulée) doit être relativement fluide à température ambiante pour être acheminée par écoulement et imprégner efficacement les fibres de verre à cette température. Entre leur fabrication et leur moulage, les compounds SMC nécessitent donc une étape de mûrissement, pendant laquelle leur viscosité augmente jusqu'à ce qu'ils deviennent manipulables à température ambiante.

Les conditions rhéologiques (viscosité de la pâte) permettant l'imprégnation des fibres de verre avant mûrissement et la manipulation du compound SMC après mûrissement sont précisées en partie 1.7.1, et rappelées en **Annexe 1** où le procédé industriel de mise en œuvre des compounds SMC est décrit.

Le mûrissement des compounds SMC est réalisé conventionnellement par incorporation d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques tels que  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ou encore  $\text{ZnO}$ , qui réagissent avec la résine UP. L'oxyde de magnésium ( $\text{MgO}$ ), communément appelé magnésie, est l'oxyde métallique le plus utilisé et l'un des plus réactifs [Rodriguez, 1990].

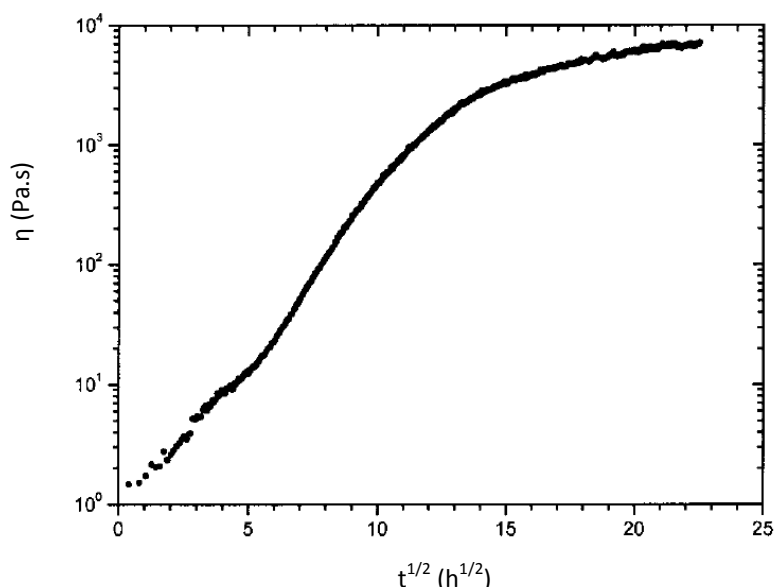
La dispersion d'une faible quantité de  $\text{MgO}$  dans une résine UP suffit en général pour générer en quelques jours à température ambiante une forte augmentation de la viscosité. La résine, bien fluide au départ, se comporte après mûrissement comme une pâte à modeler. La concentration en  $\text{MgO}$  introduite correspond généralement à environ 1 mole de  $\text{MgO}$  pour 1 mole de prépolymère polyester [Rodriguez, 1987]. Les particules microniques de magnésie sont en général fournies dispersées dans un polyester insaturé de faible masse molaire. L'agent de mûrissement se présente alors sous la forme d'une pâte relativement fluide, facile à incorporer de façon homogène à la résine.

Litvinov [Litvinov *et al.*, 2001] a étudié l'évolution de la viscosité d'un système réactif UPR + 1%  $\text{MgO}$  pendant 3 semaines à 30°C, immédiatement après l'incorporation d'un agent de mûrissement contenant 33% de  $\text{MgO}$  (**Figure I.20**). La viscosité de la résine augmente de presque 4 décades en 3 semaines de mûrissement (22,5<sup>2</sup> h). Après environ 7 jours de mûrissement (13<sup>2</sup> h), l'augmentation de la viscosité ralentit fortement, sans pour autant s'arrêter : on parle de pseudo-palier.

Les deux principaux désavantages du procédé conventionnel de mûrissement des compounds SMC par la magnésie sont :

- La nécessité de stocker le compound pendant plusieurs jours avant qu'il ne soit manipulable.
- La variation non négligeable de la viscosité au niveau du pseudo-palier.  
Même si le compound peut être manipulé un peu plus tôt, il convient d'attendre le pseudo-palier avant de le mouler, car une variation importante de la viscosité du lot de compound le jour du moulage nécessiterait une modification constante des paramètres de la presse. Les écarts de viscosité peuvent en effet se traduire par des problèmes de qualité sur la pièce polymérisée (fluage plus ou moins important du compound dans le moule...). Au niveau du pseudo-palier, il est possible de mouler un lot de compound avec les mêmes réglages, mais ces réglages doivent cependant être adaptés en fonction de la date à laquelle on désire effectuer le moulage.

Un mûrissement idéal serait un mûrissement qui permette la manipulation et le moulage du compound SMC immédiatement après sa mise en œuvre, via une augmentation forte et immédiate de sa viscosité. Une bonne stabilité de la viscosité du compound mûri devrait également être obtenue, de manière à ce que le compound puisse être transporté et stocké si nécessaire avant d'être moulé sans avoir à modifier les réglages de la presse en fonction de la date de moulage.



**Figure I.20.** Evolution de la viscosité d'un système réactif UPR + 1% MgO (3% de MgO empâté) avec la racine carrée du temps au cours de trois semaines de mûrissement [mûrissement à 30°C, mesures rhéologiques à 30°C et à 1Hz ; UPR (67/33) AM/PG, le rapport molaire COOH /OH des fonctions en fins de chaînes polyester étant de 1/2] [Litvinov *et al.*, 2001].

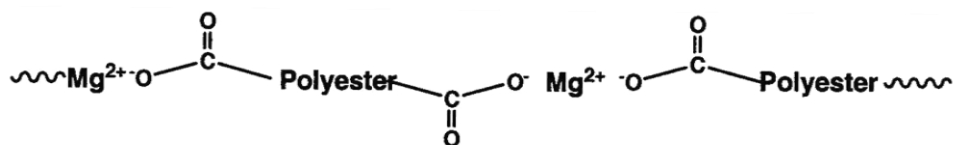
Le pseudo-palier d'un compound SMC mûri par MgO est atteint un peu plus rapidement que celui du mélange UPR + MgO étudié en **Figure I.20** (en 3 à 4 jours pour un compound complètement formulé contre 7 jours pour la résine seule). Cette accélération du mûrissement en système formulé pourrait être due à l'eau initialement adsorbée sur les charges, l'eau permettant d'accélérer le mûrissement de la résine par MgO. L'influence de l'eau sur le mûrissement est détaillée un peu plus loin.

Trois mécanismes principaux ont été proposés jusqu'à présent pour expliquer le mûrissement des résines UP par l'oxyde de magnésium : le mécanisme d'enchevêtrement [Cara, 2001], le mécanisme de complexation et enfin le mécanisme d'agrégation ionomère [Litvinov *et al.*, 2001]. Le mûrissement commence dans chacun des cas par une réaction acido-basique entre les groupes carboxyle du polyester et la magnésie insoluble dans la résine. Le styrène, solvant du polyester, n'intervient pas dans le processus de mûrissement.

#### ❖ 1<sup>ère</sup> étape : formation d'ionomères de masses molaires élevées par réaction acide-base UP-COOH / MgO

L'oxyde de magnésium réagit par réaction acide-base avec les fonctions acide carboxylique en bouts de chaînes polyester, ce qui libère des ions  $Mg^{2+}$  et  $OH^-$  dans le milieu. Les groupes carboxylate du

polyester peuvent alors former avec les ions  $Mg^{2+}$  des ionomères linéaires de masses molaires relativement élevées dès les premiers instants de la réaction de mûrissement [Speelman, 1993 ; Cara, 2001] (**Figure I.21**).



**Figure I.21.** Ionomère linéaire de haut poids moléculaire formé au début de la réaction de mûrissement d'une résine UP par MgO [Cara, 2001].

Les branchements du polyester insaturé (engendrés par la réaction d'Ordelt) sont généralement terminés par une fonction alcool, la chaîne principale pouvant être terminée par une fonction alcool ou acide carboxylique [Yang *et al.*, 1997A]. La fonctionnalité du polyester en groupes carboxyle est donc généralement inférieure à 2. La réaction acide-base UP-COOH / MgO ne peut donc conduire initialement à des ionomères réticulés physiquement (ionomères linéaires).

Certains additifs anti-retrait utilisés dans les formulations SMC, comme le PVAc, sont parfois copolymérisés avec un monomère tel que l'acide acrylique [Hill *et al.*, 1995]. Un additif modifié de la sorte peut alors réagir avec MgO de la même façon que le polyester et même former des structures réticulées si sa fonctionnalité en groupes carboxyle est supérieure à 2.

#### ❖ Mécanisme d'enchevêtrement

Le mécanisme d'enchevêtrement suppose que les ionomères linéaires formés ont une masse molaire suffisamment élevée pour générer par enchevêtrements l'augmentation de viscosité observée [Cara, 2001].

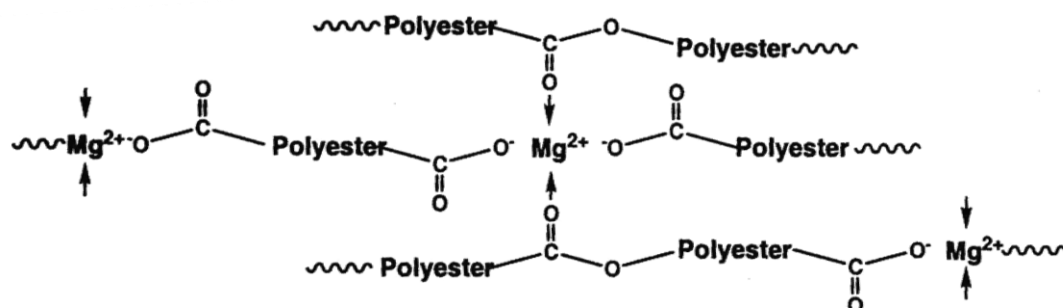
Ce mécanisme est toutefois peu probable si l'on considère que seuls les groupes carboxylate viennent former des liaisons avec les ions magnésium. Pour former des entités de masses molaires suffisamment élevées pour générer de nombreux enchevêtrements, il faudrait que la fonctionnalité en groupes carboxyle du polyester soit très proche de 2, ce qui n'est quasiment jamais le cas (en raison des groupes hydroxyle terminaux). La masse molaire d'ionomères linéaires uniquement composés de liaisons carboxylate-magnésium est donc insuffisante pour expliquer l'effet mûrissement [Yang *et al.*, 1997B].

#### ❖ Mécanisme de complexation

Le mécanisme de complexation considère que les ionomères linéaires formés se complexent les uns aux autres au niveau des ions magnésium, induisant une réticulation du polyester et la formation d'un gel physique de viscosité élevée. Selon Cara et Speelman, ce sont les groupes carbonyle du polyester qui forment un complexe avec les ions  $Mg^{2+}$  [Cara, 2001 ; Speelman, 1993] (**Figure I.22**).

Cependant, les groupes hydroxyle terminaux du polyester (présents en fins de chaînes principales ainsi que sur les ramifications générées par la réaction d'Ordelt) ont a priori un pouvoir donneur supérieur à celui des groupes carbonyle et devraient donc également participer à cette

complexation. Les ions  $\text{OH}^-$  formés au cours de la réaction acide-base et les molécules d'eau présentes dans le milieu (contenues initialement dans la résine et l'agent de mûrissement) ont également un pouvoir donneur supérieur à celui des groupes carbonyle, mais leur complexation sur  $\text{Mg}^{2+}$  n'apporte aucun effet mûrissement au système [Litvinov *et al.*, 2001].



**Figure I.22.** Mécanisme de complexation proposé pour expliquer le mûrissement d'une résine UP par MgO [Cara, 2001].

#### ❖ Mécanisme d'agrégation ionomère

D'après de nombreuses études effectuées sur les compounds SMC, le mécanisme d'agrégation ionomère serait le mécanisme le plus réaliste pour expliquer le mûrissement des résines UP par la magnésie [Litvinov *et al.*, 2001]. Ce modèle suppose l'agrégation en clusters (par interaction électrostatique) des domaines ioniques des ionomères. Ce type de mécanisme a déjà été proposé de nombreuses fois pour décrire la morphologie des ionomères en général.

L'étude la plus complète sur le mécanisme de mûrissement des résines UP par la magnésie et sur la structure du système réactif UPR + MgO mûri a été réalisée par Litvinov [Litvinov *et al.*, 2001]. Ses travaux, basés essentiellement sur la RMN du solide ( $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ ), la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et la diffraction des rayons X aux grands angles (WAXD), confirment le mécanisme d'agrégation ionomère en tant que probable mécanisme de mûrissement.

Les expériences de WAXD menées par Litvinov démontrent la présence de domaines cristallins de structure lamellaire formés au cours du mûrissement. Ces lamelles cristallines seraient formées par agrégation de complexes ioniques carboxylate- $\text{Mg}^{2+}$ - $\text{H}_2\text{O}$ . D'après les résultats de RMN, une fine couche vitreuse de polyester immobilisé, quasiment exempte de styrène, entoure ces lamelles cristallines. L'ensemble forme des clusters lamellaires solides, pontés par des chaînes polyester gonflées de styrène. Litvinov propose la structure exposée en **Figure I.23** pour décrire la morphologie du système UPR + MgO en cours de mûrissement.

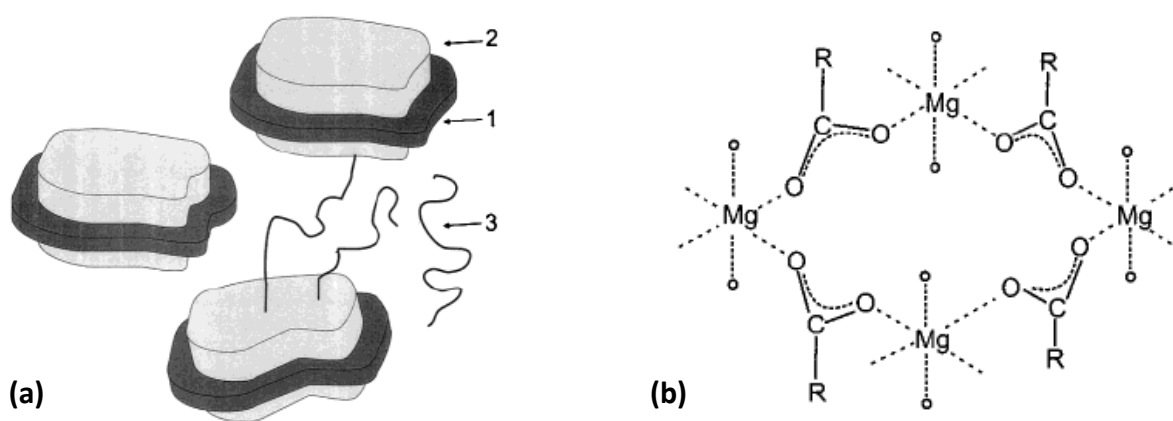
L'épaisseur des clusters immobilisés est estimée à environ 6 nm (1 nm de cœur cristallin et 2-3 nm pour chaque couche UP vitreuse), la distance moyenne entre les clusters étant estimée à 3 nm.

Dans le cœur cristallin, les sels à base d'ions  $\text{Mg}^{2+}$  adoptent préférentiellement une structure octaédrique, chaque ion  $\text{Mg}^{2+}$  occupant le centre d'un octaèdre (coordination de 6) (**Figure I.23**). Les anions  $\text{COO}^-$  et  $\text{OH}^-$  (ou  $\text{H}_2\text{O}$ ) occupent généralement quatre sites, les deux sites restant pouvant être occupés par d'autres donneurs d'électrons comme les groupes hydroxyle terminaux du polyester ou ses nombreux groupes carbonyle [Litvinov *et al.*, 2001].

La couche polyester vitreuse entourant les lamelles cristallines possède une  $T_g$  bien supérieure à celle de la phase UPR entre les clusters. Cette immobilisation du polyester au voisinage des domaines cristallins peut être expliquée par l'ancrage de ses groupes carboxylate terminaux dans les lamelles cristallines, par sa très faible teneur en styrène, mais également par la complexation sur les ions magnésium de ses groupes carbonyle et hydroxyle (groupes hydroxyle terminant notamment les ramifications formées par la réaction d'Ordelt). Pour finir, des interactions ion-dipôle peuvent également avoir lieu entre  $Mg^{2+}$  et les différents groupes du polyester [Litvinov *et al.*, 2001].

Ces clusters lamellaires à cœur ionique et écorce UP se formeraient dès le début de la réaction de mûrissement, et croîtraient par la suite latéralement, leur épaisseur restant constante tout au long de la réaction (augmentation de la surface des lamelles). Cette croissance latérale des clusters entraîne une augmentation de la fraction volumique en domaines immobilisés, ainsi qu'une augmentation du nombre de chaînes polyester élastiquement actives, ce qui a pour effet d'augmenter la viscosité et le module d'élasticité du système. Lorsque le seuil de percolation est atteint, un gel physique est obtenu, les clusters jouant le rôle de nœuds de réticulation solides multifonctionnels [Litvinov *et al.*, 2001].

Litvinov montre que la fraction volumique en clusters lamellaires augmente linéairement avec la racine carrée du temps au cours de la réaction de mûrissement. La diffusion moléculaire est donc certainement le paramètre limitant la cinétique de mûrissement. La taille des clusters et le nombre de chaînes polyester interconnectées continuent d'augmenter au même rythme après 2 mois de mûrissement. Néanmoins, l'augmentation de la viscosité diminue fortement à partir d'environ 7 jours de réaction (pseudo-palier en **Figure I.20**). Au bout de 2 mois de mûrissement, environ 50% des motifs monomère du polyester se trouveraient immobilisés dans les clusters. A ce stade, la plupart des chaînes polyester sont élastiquement actives [Litvinov *et al.*, 2001].



**Figure I.23.** Mécanisme d'agrégation ionomère proposé pour expliquer le mûrissement d'une résine UP par MgO. Morphologie du système réactif UPR + MgO à un stade intermédiaire de mûrissement (a) [clusters lamellaires composés d'un cœur ionique cristallin (1) entouré d'une phase polyester vitreuse quasiment exempte de styrène (2) ; phase contenant des chaînes polyester élastiquement actives, des chaînes pendantes, des chaînes libres et du styrène (3)]. Structure hypothétique du cœur cristallin des lamelles (b), les molécules d'eau étant symbolisées par de petits cercles [Litvinov *et al.*, 2001].

### Influence de la température

- Sur la cinétique de mûrissement :

Deux effets antagonistes sont en concurrence lorsque la température augmente : l'augmentation de la diffusion moléculaire (accélération de la cinétique), et la diminution des interactions électrostatiques qui sont le moteur de la réaction de mûrissement (ralentissement de la cinétique). Entre 20°C et 30°C, l'augmentation de la diffusion moléculaire l'emporte, la cinétique de mûrissement étant accélérée entre ces deux températures [Litvinov *et al.*, 2001].

- Sur la viscosité du système mûri :

La viscosité d'un système mûri porté à 150°C chute de plus de deux décades [Saito *et al.*, 1996], ce qui indique une certaine déstructuration bien que limitée du réseau. Litvinov observe une diminution de la fraction volumique en clusters lorsque la température augmente, ces clusters étant immédiatement reformés lorsque la température diminue. Cependant, une grande partie de ces domaines immobilisés est encore présente à 120-150°C, ce qui indique la persistance des liaisons ioniques à haute température [Litvinov *et al.*, 2001]. Même à de telles températures, un système mûri reste en effet toujours bien plus visqueux qu'un système non mûri [Cara, 2001]. L'augmentation de la température pourrait se traduire par une simple diminution de l'épaisseur des couches UP vitreuses, sans modification du cœur ionique [Litvinov *et al.*, 2001].

### Influence de la teneur en eau

Tous les composants d'un mélange, même particulièrement hydrophobes, contiennent une certaine quantité d'eau. De l'eau est dispersée initialement dans la résine (eau résiduelle formée au cours de la synthèse du polyester notamment) et de l'eau est adsorbée sur les particules de magnésie ainsi que sur les charges  $\text{CaCO}_3$  dans le cas d'un compound SMC. Des molécules d'eau supplémentaires sont de plus formées au cours de la réaction acide-base entre les groupes carboxyle du polyester et  $\text{MgO}$ .

Une augmentation de la teneur en eau d'un compound SMC conduit généralement à une accélération de la cinétique de mûrissement mais à une diminution de la viscosité du compound mûri. La solvation de la magnésie par les molécules d'eau pourrait accélérer sa réaction avec les groupes carboxyle du polyester. Mais les molécules d'eau peuvent également prendre la place de certaines chaînes polyester dans les domaines cristallins en se liant massivement aux ions  $\text{Mg}^{2+}$ , ce qui diminue le nombre de chaînes élastiquement actives du système mûri et par conséquent son module et sa viscosité [Litvinov *et al.*, 2001].

### Influence d'autres paramètres

La masse molaire du polyester, son indice de polymolécularité ainsi que sa fonctionnalité moyenne en groupes carboxyle devraient avoir une influence significative sur le mûrissement, car ces paramètres ont une influence directe sur la structure du gel physique formé [Litvinov *et al.*, 2001].

## **I.6. Mélanges nanostructurés de résine et de copolymères à blocs**

### **I.6.1. Introduction**

Les thermodurcissables sont des matériaux relativement fragiles et leur nanostructuration par une seconde phase peut parfois conduire à un renforcement considérable [Ruiz-Perez *et al.*, 2008]. Le renforcement des réseaux UPR par la nanostructuration de BCP a déjà fait l'objet de quelques études présentées en fin de partie. Mais le renforcement ne constitue pas cependant l'unique application de la nanostructuration, ce projet examinant également l'influence de la nanostructuration de BCP sur la compensation du retrait et le mûrissement des systèmes à base de résine UP.

La nanostructuration d'un réseau par auto-assemblage d'un copolymère à blocs (BCP) dans ce dernier fait partie des deux grandes stratégies de nanostructuration des thermodurcissables avec la dispersion de particules insolubles préformées. Le renforcement des réseaux UPR par dispersion de particules core-shell, de nanotubes de carbone, d'argile lamellaire et d'autres particules nanométriques inorganiques a été étudié précédemment (voir partie 1.4.2). La nanostructuration d'un BCP présente cependant quelques avantages que la dispersion de particules préformées n'offre pas comme :

- La solubilité du BCP dans un solvant des deux blocs. Dans le cas des résines polyester et vinylester, le BCP peut ainsi être incorporé à la résine sous forme solution dans le styrène (homogénéisation rapide de l'additif nanostructurant à la résine, solution de BCP fluide à température ambiante facile à manipuler ou à acheminer industriellement).
- Le contrôle par la température de la nanostructuration du système réactif. La nanostructuration pouvant engendrer une forte augmentation de la viscosité du système réactif (utile dans le cas d'une application mûrissement), il est possible avec un additif BCP d'obtenir un mélange résine + BCP à l'état miscible en jouant sur la température, la faible viscosité du mélange réactif pouvant faciliter la mise en œuvre du composite (acheminement du système réactif formulé, imprégnation du renfort fibreux...). La nanostructuration du réseau est alors assurée par RIPS au cours de la polymérisation de la résine.

La nanostructuration d'un thermodurcissable par un BCP nécessite la miscibilité d'un bloc dans le réseau (afin d'éviter la macroséparation de phase) et l'immiscibilité de l'autre. La difficulté principale est de trouver un polymère miscible dans le réseau et de construire un BCP à partir de ce dernier.

La nanostructuration des réseaux époxydes par les BCP a déjà fait l'objet de nombreuses études [Ruiz-Perez *et al.*, 2008]. Le poly(oxyde d'éthylène) (PEO) [Ruiz-Perez *et al.*, 2008] et le poly(diméthylacrylamide) (PDMA) [Maiez-Tribut, 2007A et 2007B] sont généralement miscibles dans les réseaux époxydes, le PMMA et le poly(caprolactone) (PCL) étant également miscibles dans quelques-uns de ces réseaux. Dans le cas où le PMMA est immiscible dans le réseau époxyde, un polymère miscible peut être obtenu par incorporation de motifs diméthylacrylamide (DMA) dans cet additif [Maiez-Tribut, 2007A et 2007B].

Le PEO [Sinturel *et al.*, 2007] et le PDMA [Serrano *et al.*, 2008] sont également miscibles dans les réseaux UPR. Le PCL est généralement miscible dans la résine UP réactive mais démixe au cours de la polymérisation au-delà de 5-10% de PCL [Guo *et al.*, 1999]. Messori étudia des mélanges de résine



UP et de BCP à base de PCL, et montra qu'il était parfois possible d'éviter la macroséparation de phase en accélérant la cinétique de polymérisation de la résine [Messori *et al.*, 2001].

Les BCP à base de PEO sont les BCP plus utilisés pour la nanostructuration de réseaux époxydes, polyester et vinylester.

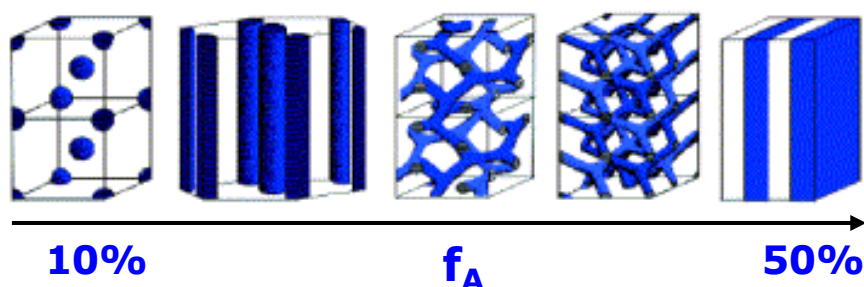
Cette étude s'intéresse aux BCP diblocs et aux BCP triblocs de type ABA. Les copolymères à blocs en masse sont présentés dans un premier temps. Les mélanges nanostructurés BCP / solvant sélectif sont étudiés par la suite. La technique de nanostructuration des thermoscurissables par un BCP est alors exposée, la recherche d'un BCP nanostructurant un réseau UPR étant détaillée. Quelques matrices UPR + BCP nanostructurées sont ensuite présentées avec morphologie à l'appui, le renforcement des réseaux polyester étant discuté pour finir.

### I.6.2. Copolymères à blocs

Un copolymère à blocs (BCP) correspond à l'association d'au moins deux polymères A et B de natures chimiques différentes, liés entre eux par une liaison covalente.

D'après la théorie de Flory-Huggins appliquée aux mélanges de polymères (équation I.4, termes entropiques négligeables), deux polymères A et B sont immiscibles sauf si le paramètre d'interaction  $\chi_{AB}$  est très faible voire négatif. L'immiscibilité de deux polymères se traduit par une macroséparation de phase, c'est-à-dire par la formation de domaines micrométriques susceptibles de décanter et de coalescer.

Dans le cas d'un BCP cependant, la liaison chimique reliant les blocs va restreindre la séparation de phase et conduire à la formation de domaines nanométriques. On parle alors de **microséparation de phase** ou de **nanostructuration**. Si l'équilibre thermodynamique est atteint, cette structuration nanométrique engendrée par la répulsion des blocs est particulièrement organisée. Un BCP dibloc AB ou tribloc de type ABA peut former différentes morphologies nanostructurées en fonction de sa composition, des morphologies sphérique, cylindrique, gyroïde, diamant double et lamellaire ayant été rapportées [Park *et al.*, 2003] (Figure I.24). Les domaines ségrégués sont de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, leur taille dépendant essentiellement de la masse molaire des blocs. Si le BCP possède un troisième bloc immiscible de nature chimique différente, les structures formées sont plus variées, les BCP triblocs de type ABC pouvant conduire en masse à une douzaine de morphologies différentes [Bates *et al.*, 1999].



**Figure I.24.** Influence de la composition (fraction volumique  $f_A$  en bloc A) d'un copolymère dibloc AB sur sa morphologie nanostructurée à l'équilibre. Morphologies sphérique (structure cubique centrée), cylindrique (structure hexagonale), gyroïde, diamant double et lamellaire (phase A : ■, phase B : □) [Park *et al.*, 2003].

Mais un BCP peut également se trouver sous forme désordonnée en cas de miscibilité des différents blocs (on parle d'état miscible, désordonné ou encore homogène). La morphologie du BCP est en réalité gouvernée par différents facteurs :

- le pouvoir de ségrégation  $\chi N$  (avec  $\chi$  le paramètre d'interaction et  $N$  le nombre de motifs du BCP)
- la composition (fraction volumique  $f_A$  en bloc A)
- la température

Leibler publia en 1980 le diagramme de phase d'un BCP dibloc en fonction du pouvoir de ségrégation  $\chi N$  et de la fraction volumique de l'un des blocs [Leibler, 1980]. L'état homogène est favorisé par un faible pouvoir de ségrégation ainsi que par une composition pauvre en un des blocs, l'état organisé étant favorisé au contraire par un pouvoir de ségrégation élevé ainsi que par une composition équilibrée en blocs A et B.

Considérons un BCP à l'état ordonné. Comme le paramètre d'interaction  $\chi$  évolue avec la température, il existe une température à partir de laquelle le système organisé devient homogène via une transition ordre-désordre.

#### Transition ordre-désordre (ODT)

La transition ordre-désordre d'un BCP correspond au passage de l'état organisé à l'état désordonné [Hashimoto *et al.*, 1983]. Cette transition thermodynamique thermoréversible intervient à une température nommée  $T_{ODT}$  (température de transition ordre-désordre). La  $T_{ODT}$  est supérieure aux températures de transitions vitreuses des différents blocs, une mobilité moléculaire importante étant nécessaire pour permettre l'organisation du BCP.

La transition ordre-désordre est souvent de type UCST (une augmentation de la température entraîne un passage de l'état organisé à l'état homogène) et peut alors être qualifiée de transition ordre-désordre supérieure (UODT). Cependant, dans certains cas, elle est de type LCST et on parle alors de transition désordre-ordre inférieure (LDOT) [Lee *et al.*, 2011].

C'est en utilisant la rhéologie que Widmaier et Meyer [Widmaier *et al.*, 1980] furent parmi les premiers à mettre en évidence de façon expérimentale l'existence de la transition ordre-désordre des copolymères à blocs. En effet, le comportement rhéologique d'un BCP ordonné ou désordonné est totalement différent. A l'état ordonné, les blocs A et B sont répartis dans des domaines séparés de façon à minimiser leur répulsion. Cette organisation limite alors très fortement le déplacement des chaînes les unes par rapport aux autres, ce qui se traduit par une réponse élastique du matériau. Lors d'une sollicitation en cisaillement par exemple, le module de conservation  $G'$  est alors supérieur au module de perte  $G''$ . A l'inverse, un BCP à l'état désordonné est enclin à s'écouler et  $G''$  est supérieur à  $G'$ . Si une rampe en température est réalisée, un plateau caoutchoutique plus ou moins marqué peut être observé à l'état organisé. Le passage de la transition ordre-désordre se traduit alors par une **chute brutale de  $G'$  qui devient inférieur à  $G''$** . La  $T_{ODT}$  est ici associée à la température de transition sol-gel, c'est-à-dire à la température de **croisement de  $G'$  et  $G''$**  à une fréquence donnée.

Le croisement des courbes  $\tan \delta = f(T)$  à différentes fréquences a également été utilisé pour localiser la  $T_{ODT}$  [Sato *et al.*, 2000], le facteur de perte  $\tan \delta$  étant égal à  $G''/G'$ . D'autres méthodes rhéologiques ont été proposées par Bates [Bates, 1984 ; Rosedale *et al.*, 1990] et Han [Han *et al.*, 1987 et 1989] dans le même but.

### I.6.3. Mélanges copolymère à blocs / solvant sélectif

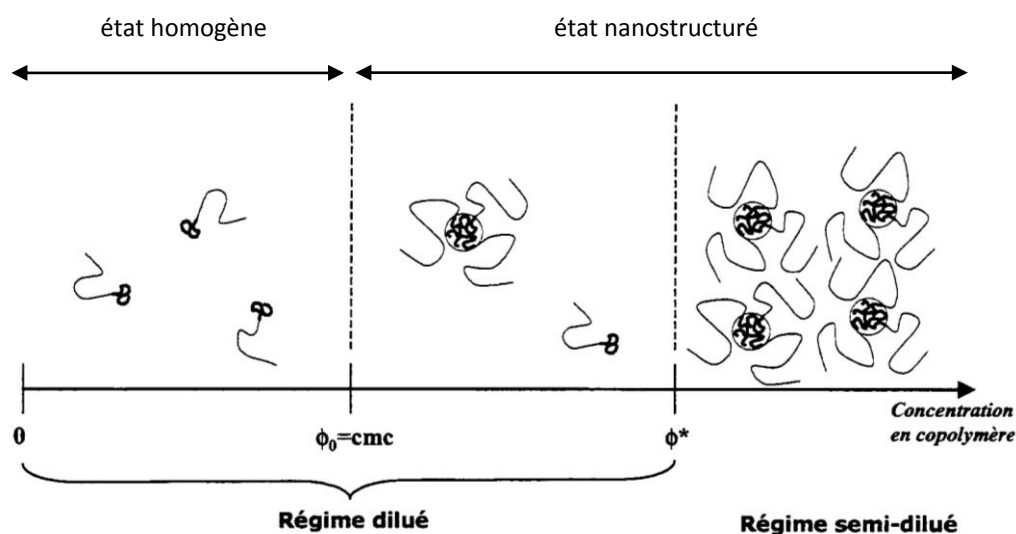
Les mélanges BCP dibloc / solvant sélectif sont à présent étudiés. Un solvant est dit sélectif d'un BCP s'il est un bon solvant de l'un des blocs (**bloc A miscible**) et un mauvais solvant de l'autre (**bloc B non miscible**). Dans cette étude, le solvant sélectif visé est bien entendu une résine UP.

En fonction de la concentration en BCP, différents régimes sont rencontrés. A partir de la concentration micellaire critique (CMC), différentes morphologies nanostructurées peuvent être obtenues en fonction de la composition du BCP. Au-delà d'une certaine concentration en BCP, la concentration critique de gélification (CGC), les micelles s'organisent en réseau et forment un gel. Cette morphologie organisée évolue avec la température vers un état homogène par le biais de la transition ordre-désordre et de la dissociation des micelles.

#### ❖ Différents régimes

Lorsque la concentration en BCP augmente, un mélange BCP / solvant sélectif passe du régime dilué au régime concentré en passant par le régime semi-dilué.

La morphologie des macromolécules de BCP en régimes dilué (avant et après la CMC) et semi-dilué est représentée en **Figure I.25**.



**Figure I.25.** Mise en évidence de la concentration micellaire critique (CMC) et de la concentration critique de recouvrement ( $\Phi^*$ ) d'un mélange copolymère dibloc / solvant sélectif.

Les frontières entre les différents régimes sont discutées via une analogie entre les micelles de BCP et les pelotes de polymères en solution [Perrin *et al.*, 1997]. Les fractions volumiques en BCP sont notées  $\Phi$  et les fractions massiques notées  $c$ .

### Régime dilué

Le régime dilué correspond aux faibles concentrations en BCP. Lorsque  $\Phi < \text{CMC}$  (**concentration micellaire critique**), les chaînes de copolymère sont dispersées de manière homogène dans le solvant sélectif. Le bloc A est dissous dans le solvant, alors que le bloc B insoluble est recroquevillé sur lui-même. Lorsque  $\Phi = \text{CMC}$ , une fraction des blocs B se ségrège pour former des **micelles** (à l'instar d'un tensioactif) composées d'un **cœur** de blocs B immiscibles et d'une **couronne** de blocs A gonflée par le solvant [Chu, 1995]. On parle d'état nanostructuré, le BCP nanostructurant le solvant sélectif. La CMC est généralement atteinte à des concentrations inférieures à 1% de BCP [Lodge *et al.*, 2002]. Les micelles sont caractérisées par leur morphologie, leur taille, ainsi que par leur nombre d'agrégation défini comme le nombre de molécules de copolymère formant une micelle. Le nombre d'agrégation est en général compris entre 10 et 1000 pour les micelles de BCP [Riess, 2003].

Il a été démontré que la masse molaire moyenne des micelles (ou leur nombre d'agrégation) et leur diamètre moyen étaient fonction [Riess, 1987 et 2003] :

- de la structure chimique du BCP (masse molaire moyenne, composition et architecture)
- du paramètre d'interaction bloc miscible / solvant qui dépend de la température

### Régime semi-dilué

Lorsque la concentration en BCP augmente, il existe une concentration à partir de laquelle la distance moyenne entre les micelles devient nulle. Il s'agit de la **concentration critique de recouvrement  $\Phi^*$** . Le système passe du régime dilué au régime semi-dilué. Cette concentration critique diminue lorsque la masse molaire du BCP augmente.

### Régime concentré

Aux concentrations en BCP plus élevées, il existe une concentration à partir de laquelle le volume des micelles ne varie plus, on parle alors de régime concentré (aux concentrations inférieures, une augmentation de la concentration en BCP entraîne un dégonflement de la couronne micellaire par le solvant, et par conséquent une diminution du volume des micelles). Cette concentration critique supérieure à  $\Phi^*$  est indépendante de la masse molaire.

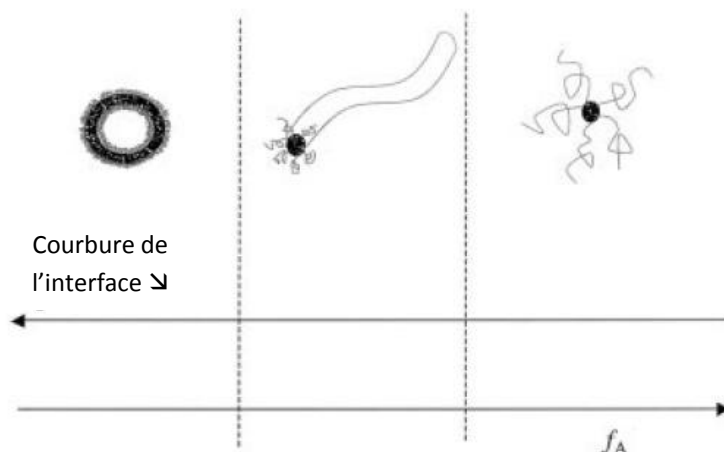
### ❖ Différentes morphologies nanostructurées

Lorsque la concentration en BCP est supérieure à la CMC et que la température est inférieure à la CMT (température micellaire critique), un mélange BCP / solvant sélectif à comportement UCST est à l'état nanostructuré. Cependant, différentes morphologies peuvent être obtenues en fonction des différents paramètres d'interactions (entre le bloc A, le bloc B et le solvant), des degrés de polymérisation des blocs, de l'architecture du BCP, de sa composition, ainsi que de la concentration en BCP [Maiez-Tribut, 2007A].

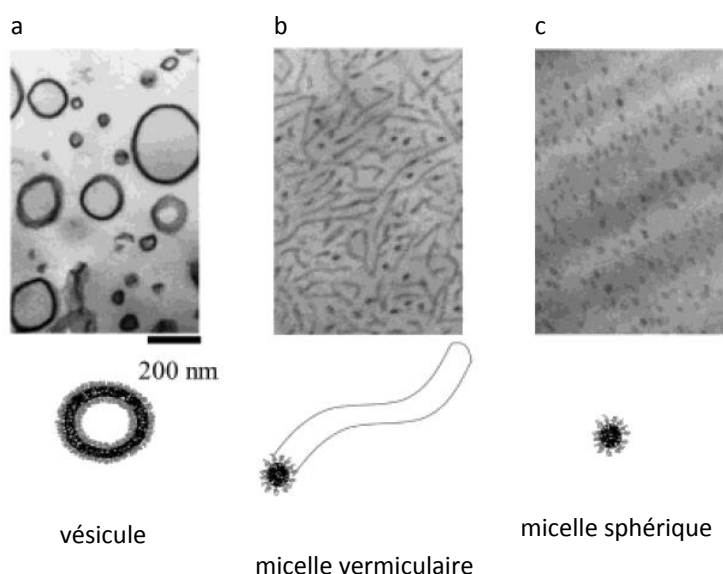
Les mélanges BCP (de type AB ou ABA) / solvant sélectif à concentration modérée en BCP (< 40%) se présentent en général sous forme de micelles sphériques, de micelles vermiculaires ou de vésicules. Bates [Dean *et al.*, 2003A] montre que lorsque la fraction volumique en bloc miscible ( $f_A$ ) augmente, des vésicules ( $f_A < 25\text{-}35\%$ ), des micelles vermiculaires et enfin des micelles sphériques ( $f_A > 40\text{-}50\%$ ) sont observées respectivement via une augmentation de la courbure de l'interface (**Figure I.26**). Les

clichés TEM d'un réseau époxyde nanostructuré par différents BCP illustrent ces différentes morphologies en **Figure I.27** [Dean *et al.*, 2003B].

Les vésicules sont des objets sphériques constitués d'une fine membrane bicouche. Leur cœur étant composé de solvant, ces structures permettent de générer une surface d'interface encore plus importante que les autres nanostructurations. Elles sont donc particulièrement prisées pour le renforcement des thermodurcissables. Cependant, pour obtenir un réseau nanostructuré par des vésicules, il est nécessaire de disposer d'un bloc A de haute miscibilité avec le réseau, de manière à éviter la macroséparation de phase compte tenu de la faible valeur de  $f_A$ .



**Figure I.26.** Evolution de la morphologie nanostructurée d'un mélange BCP dibloc / solvant sélectif avec la composition du BCP. Lorsque la fraction volumique en bloc miscible ( $f_A$ ) augmente, les structures nanométriques évoluent de vésicules à des micelles sphériques en passant par des micelles vermiculaires [Dean *et al.*, 2003A].



**Figure I.27.** Clichés TEM d'un réseau époxyde nanostructuré par des BCP diblocs de différentes compositions. Lorsque la fraction massique en bloc miscible ( $w_A$ ) augmente, les structures nanométriques évoluent de vésicules (a,  $w_A = 14\%$ ) à des micelles sphériques (c,  $w_A = 48\%$ ) en passant par des micelles vermiculaires (b,  $w_A = 32\%$ ) [Dean *et al.*, 2003B].

Aux concentrations élevées en BCP ( $> 40\%$ ), d'autres morphologies sont souvent observées avant de retrouver la morphologie du BCP en masse. Dans le cas d'un BCP dibloc symétrique ( $w_A \approx 50\%$ ) qui forme des micelles sphériques à concentration modérée en BCP ( $< 40\%$ ), des micelles cylindriques peuvent être obtenues au-delà de 40% de BCP, avant de retrouver la morphologie lamellaire du BCP en masse au-delà de 80% de BCP [Lodge *et al.*, 2002].

Des morphologies plus complexes peuvent naturellement être obtenues avec des BCP triblocs de type ABC possédant un bloc miscible et deux blocs immiscibles dans le solvant sélectif. Ritzenthaler [Ritzenthaler *et al.*, 2002 et 2003] étudia la morphologie de mélanges époxy-amine + SBM [polystyrène-*bloc*-polybutadiène-*bloc*-poly(méthacrylate de méthyle)]. Le bloc PMMA est miscible dans la résine, alors que les blocs PS et polybutadiène sont ségrégés. En fonction du rapport des fractions volumiques en PS et en polybutadiène, des nanostructures de type framboise (« sphères sur sphère ») ou cœur-écorce sont observées.

### ❖ Gélification des systèmes micellaires

Au voisinage de la concentration critique de recouvrement  $\Phi^*$  et aux concentrations en BCP supérieures, les micelles sphériques, cylindriques (ou vermiculaires) et les vésicules précédemment décrites s'organisent en structures ordonnées à grande échelle, essentiellement en réseaux cubiques de sphères ou en **empilement hexagonal (HEX) de cylindres**. Les micelles sphériques sont généralement organisées en **structures cubique centrée (BCC)** ou **cubique à faces centrées (FCC)** [Bang *et al.*, 2008]. La structure du réseau de micelles peut être identifiée par des expériences de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) [Lodge *et al.*, 2002].

La **concentration critique de gélification (CGC)** correspond à la concentration minimale en BCP au-delà de laquelle le système BCP / solvant sélectif a les propriétés d'un gel ( $G' > G''$ ) sur une certaine plage de température (à  $T < T_{ODT}$  dans le cas d'un mélange à comportement UCST). La transition sol-gel d'un système micellaire est en général attribuée au passage de micelles désordonnées à un réseau de micelles, c'est-à-dire à la transition ordre-désordre (ODT) du mélange [Bhatia *et al.*, 2001]. Cette transition sol-gel ou ODT peut avoir lieu par augmentation de la concentration en BCP à température fixée (de manière à atteindre la CGC) ou par évolution de la température.

L'élasticité marquée du réseau de micelles (propriétés d'un gel) est le résultat de différentes interactions physiques : forces attractives de van der Waals (couronne/couronne, cœur/cœur, cœur/couronne), forces répulsives de van der Waals (encombrement stérique des couronnes), voire éventuellement forces répulsives coulombiennes dans le cas où le bloc miscible est électriquement chargé.

Dans le cas de mélanges PI-*b*-PS / solvant sélectif organique (solvant du PS), la CGC diminue de 30% à 15%, lorsque la masse molaire du BCP augmente de 15 000 à 50 000 g/mol [Lodge *et al.*, 2002]. Dans le cas de mélanges PBO-*b*-PEO (ou PEO-*b*-PBO-*b*-PEO) / eau, la CGC diminue de 20-25% à 4% lorsque la masse molaire du BCP augmente de 2 500 à 20 000 g/mol (le bloc PEO étant hydrophile et le bloc PBO hydrophobe) [Hamley, 2001]. Une augmentation de la masse molaire du bloc miscible entraîne une diminution de la CGC (la concentration critique de recouvrement  $\Phi^*$  diminue). En revanche, lorsque que l'on passe d'un BCP dibloc à un BCP tribloc ABA en ajoutant un deuxième bloc miscible de même masse molaire, la CGC augmente [Hamley, 2001].

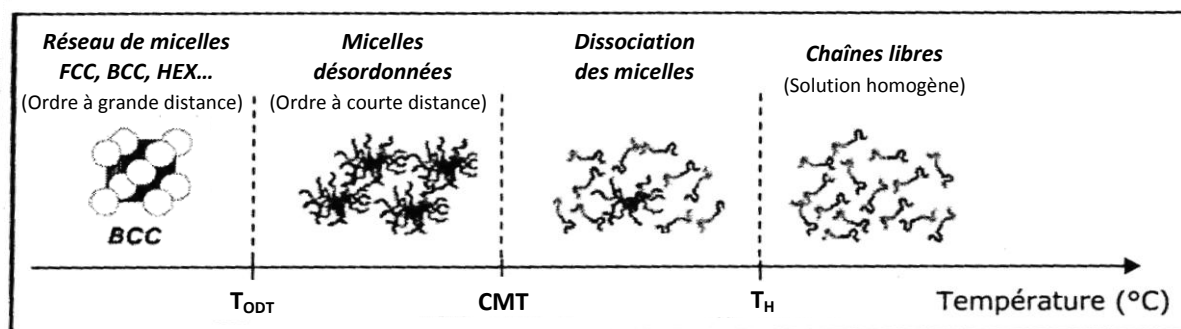
La gélification des systèmes micellaires est étudiée dans ce travail en tant que potentielle voie de mûrissement des compounds SMC via la nanostructuration de la résine UP par un BCP.

### ❖ Transition ordre-désordre et dissociation des micelles

Considérons un mélange BCP / solvant sélectif à  $[BCP] > CGC$ . On rappelle que la transition ordre-désordre correspond à l'évolution d'un réseau de micelles vers des micelles désorganisées, c'est-à-dire au passage d'un ordre à grande distance (ensemble du mélange) à un ordre à courte distance (micelle). Au cours d'une rampe en température, la transition ordre-désordre qui a lieu au niveau de la  $T_{ODT}$  est suivie d'une dissociation des micelles à partir de la **CMT** (température micellaire critique) jusqu'à une température  $T_H$  à partir de laquelle le système peut être considéré comme homogène (**Figure 1.28**). Ces différentes transitions ont été identifiées par Park à l'aide d'expériences de diffusion des neutrons aux petits angles (SANS). L'existence de micelles à l'état désordonné au-delà de la  $T_{ODT}$  a également été démontrée dans le cas de BCP en masse [Park *et al.*, 2005].

Les mélanges BCP / solvant sélectif peuvent être à comportement UCST ou LCST, en fonction du comportement UCST ou LCST du bloc ségrégué dans le solvant.

La  $T_{ODT}$  du mélange BCP / solvant sélectif (température de gélification) peut être déterminée par rhéologie à l'aide d'une rampe en température en sollicitation dynamique (à 1 rd/s ou 1 Hz en général). La  $T_{ODT}$  peut alors être assimilée au point de départ de la chute de  $G'$  [Lodge *et al.*, 2002] ou au point de croisement de  $G'$  et  $G''$  [Bhatia *et al.*, 2001]. Dans le cas où la chute de  $G'$  avec la température n'est pas très franche, la détermination de la  $T_{ODT}$  par le croisement de  $G'$  et  $G''$  est beaucoup plus précise. La méthode du croisement des courbes  $\tan \delta = f(T)$  à différentes fréquences peut également être utilisée à cet effet [Sato *et al.*, 2000].



**Figure 1.28.** Evolution de la morphologie d'un mélange BCP / solvant sélectif à comportement UCST avec la température ( $[BCP] > CGC$ ) [Park *et al.*, 2005].

#### 1.6.4. Nanostructuration de la matrice UPR par un BCP

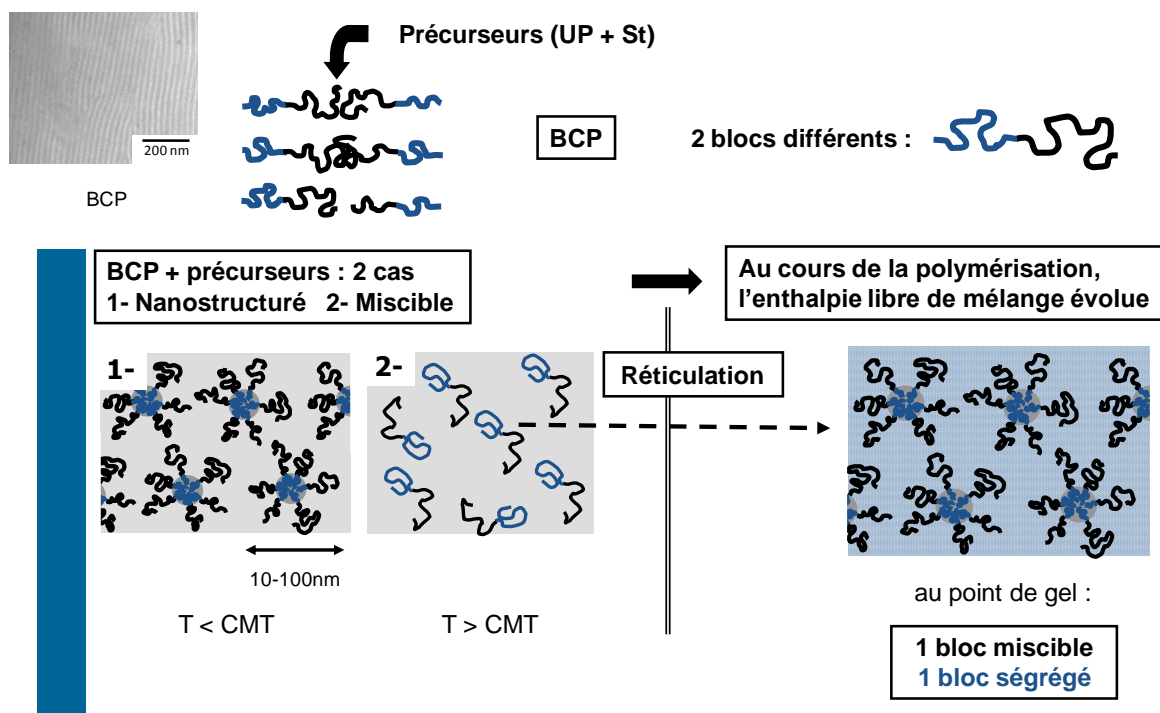
L'étude se concentre à présent sur la nanostructuration d'un réseau polyester par un BCP. Bien que la nanostructuration de la résine UP réactive puisse être utile dans certains cas (formation d'un gel micellaire à  $[BCP] > CGC$  et  $T < T_{ODT}$  en vue du mûrissement d'un compound SMC par la nanostructuration), la nanostructuration du réseau UPR polymérisé doit être obtenue pour évaluer

l'impact de la nanostructuration sur le renforcement, la compensation du retrait et la qualité d'aspect de matériaux à matrice UPR.

### ❖ Technique de nanostructuration d'un thermodurcissable par un BCP

La **Figure I.29** illustre la technique de nanostructuration d'un polymère thermodurcissable par un BCP. Le BCP choisi pour exemple présente en masse une morphologie lamellaire (photographie TEM). Le BCP est tout d'abord incorporé aux précurseurs du réseau : prépolymère polyester et styrène dans le cas d'une résine UP, prépolymère époxyde et durcisseur dans le cas d'une résine époxy...

Considérons le mélange réactif résine + BCP à une température  $T$  de polymérisation. D'après la théorie de Flory-Huggins, la miscibilité des systèmes UPR + bloc A et UPR + bloc B ne peut que décroître au cours de la polymérisation de la résine, les précurseurs de faibles masses molaires étant peu à peu remplacés par un réseau de masse molaire infinie. Ainsi, si les deux blocs A et B sont immiscibles initialement dans la résine, le mélange réactif est macroséparé et ne peut généralement pas conduire à un matériau nanostructuré après polymérisation (macroséparation de phase).



**Figure I.29.** Représentation schématique de la technique de nanostructuration d'un thermodurcissable par un copolymère à blocs (mélange réactif résine + BCP à comportement UCST).

Pour obtenir un réseau nanostructuré, le bloc A doit donc être miscible initialement dans la résine et le rester au cours de la polymérisation (on considère en général que la morphologie du mélange est figée au point de gel). Deux cas de figures se présentent alors en fonction de la morphologie initiale du mélange réactif (**Figure I.29**) :



1. Le mélange résine + BCP est **initialement nanostructuré** (bloc B ségrégué,  $T < CMT$ ) : le bloc B restant généralement immiscible au cours de la polymérisation, le bloc A doit rester miscible dans la résine jusqu'au point de gel pour maintenir la nanostructuration et éviter la macroséparation de phase.
2. Le mélange résine + BCP est **initialement homogène** (bloc B miscible,  $T > CMT$ ) : pour obtenir un matériau nanostructuré, le bloc B doit démixer avant le point de gel et le bloc A doit rester miscible.

#### ❖ Recherche d'un BCP acrylique nanostructurant un réseau UPR

La nanostructuration d'un réseau UPR (50/50) AM/PG par un BCP acrylique a été étudiée récemment par Serrano [Serrano *et al.*, 2008]. Avant de construire un BCP nanostructurant, il faut tout d'abord trouver un polymère immiscible dans le réseau, ce qui est relativement simple, et un polymère miscible dans ce dernier, ce qui est nettement plus compliqué.

Un poly(acrylate de butyle) (PBA), un poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), ainsi que plusieurs copolymères statistiques poly(méthacrylate de méthyle-co-diméthylacrylamide) [P(MMA-co-DMA)] sont incorporés au réseau polyester étudié [Serrano *et al.*, 2008]. Des matériaux polymérisés UPR + 5% polymère sont étudiés. Un mélange transparent qui présente une seule relaxation  $\alpha$  en caractérisation thermomécanique dynamique est considéré comme miscible. Un mélange translucide ou opaque présentant deux relaxations  $\alpha$  (celles du réseau polyester et de l'additif polymère) est en revanche considéré comme immiscible. Les résultats de miscibilité obtenus par Serrano sont présentés en **Tableau I.6**. Le PBA et le PMMA sont immiscibles dans le réseau UPR, alors que le PDMA est miscible dans ce dernier. Le P(MMA-co-DMA) est miscible dans le réseau à partir d'un taux en DMA relativement faible, compris entre 7% et 12% mol. Compte tenu de ces résultats, le PBA représente un bloc ségrégué potentiel et le P(MMA-co-DMA) un bloc miscible potentiel à partir d'un **taux en DMA compris entre 7% et 12% mol**. Le **PBA**, de nature **élastomère** à température ambiante, est préféré au PMMA vitreux à cette température en tant que bloc ségrégué, dans l'optique d'un renforcement du réseau par **cavitation** des nanodomains (le méthacrylate de méthyle est de toute manière trop réactif pour permettre la synthèse d'un bloc PMMA vivant par NMP). Un bloc miscible de type P(MMA-co-DMA) est préféré à un bloc pur PDMA pour des raisons économiques.

Des BCP triblocs de type PBA-b-P(MMA-co-DMA)<sub>2</sub> ont pu être synthétisés par la société Arkema via NMP (polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes).

Cependant, avec un BCP contenant 50% à 60% mol. de BA, il faut **entre 25% et 33% mol. de DMA** par bloc statistique pour nanostructurer le réseau UPR (**Figure I.30**). La quantité minimale de DMA pour que le P(MMA-co-DMA) soit miscible dans le réseau a donc considérablement augmenté en présence du bloc PBA (de 7-12% à 25-33% mol.). Ce résultat traduit un phénomène de **compétition entre les blocs**, la présence du bloc PBA immiscible dans le réseau diminuant la miscibilité du bloc P(MMA-co-DMA) dans ce dernier.

	Polymère (additif)	Structure chimique	DMA <sup>1</sup> (% mol.)	M <sub>n</sub> <sup>2</sup> (g/mol)	I <sub>p</sub> <sup>2</sup>	UPR + 5 % polymère (après polymérisation)
Bloc immiscible potentiel	PBA	$\text{*-(H}_2\text{C-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-HC)-*}$	0	10 500 <sup>3</sup>	1,8 <sup>3</sup>	Immiscible (translucide)
	PMMA	$\text{*-(H}_2\text{C-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{COOCH}_3}{\text{C}}}\text{)-*}$	0	100 000 <sup>3</sup>	1,2	Immiscible (translucide)
Bloc miscible potentiel	P(MMA-co-DMA <sub>4</sub> )	$\text{-(H}_2\text{C-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{COOCH}_3}{\text{C}}}\text{)-co-(H}_2\text{C-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-N(CH}_3\text{)-CH}_3\text{)-}$	4	21 000	1,3	
	P(MMA-co-DMA <sub>7</sub> )		7	25 500	1,3	
	<b>P(MMA-co-DMA<sub>12</sub>)</b>		<b>12</b>	27 500	1,2	Miscible (transparent)
	P(MMA-co-DMA <sub>20</sub> )		20	22 000	1,4	
	P(MMA-co-DMA <sub>40</sub> )		40	21 000	1,4	
	PDMA	$\text{*-(H}_2\text{C-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-N(CH}_3\text{)-CH}_3\text{)-*}$	100	77 500 <sup>3</sup>	1,3 <sup>3</sup>	

Taux DMA  $\nearrow$ <sup>1</sup> RMN <sup>1</sup>H <sup>2</sup> SEC, équivalent PS <sup>3</sup> Données fournisseur

**Tableau I.6.** Recherche d'un polymère miscible (bloc miscible potentiel) et d'un polymère immiscible (bloc ségrégué potentiel) dans un réseau UPR (50/50) AM/PG. La miscibilité de l'additif polymère dans le réseau est évaluée via l'aspect de matériaux UPR + 5% polymère en termes de transparence et d'opacité ainsi que par analyse thermomécanique dynamique de ces mélanges polymérisés [Serrano *et al.*, 2008].

### I.6.5. Morphologie de matrices nanostructurées UPR + BCP

Quelques exemples de matrices nanostructurées UPR + BCP sont présentés avec morphologie à l'appui. Les BCP contenant un bloc PEO ou un bloc riche en DMA [P(MMA-co-DMA) ou P(BA-co-DMA)] peuvent nanostructurer les réseaux polyester lorsque la miscibilité de ces blocs dans le réseau est obtenue.

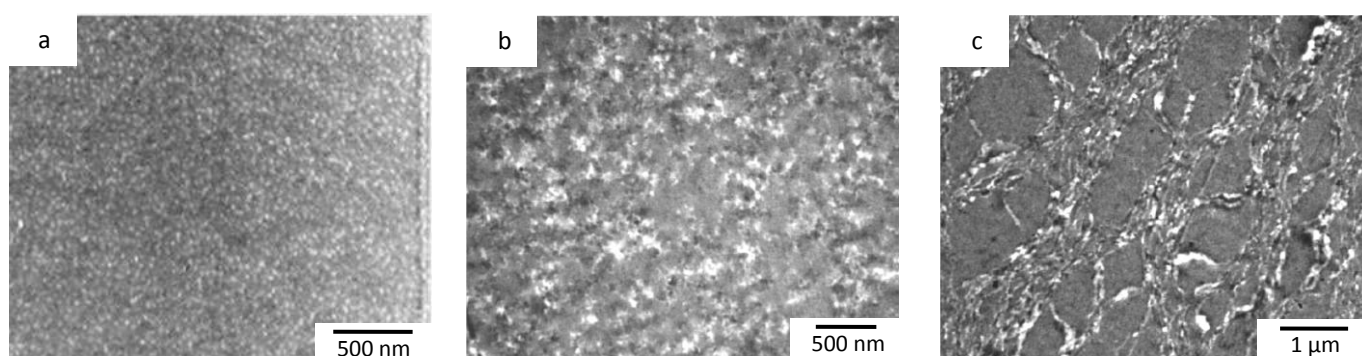
#### ❖ BCP contenant un bloc riche en DMA potentiellement miscible dans les réseaux UPR

Serrano [Serrano *et al.*, 2008] montra qu'il était possible de nanostructurer un réseau UPR (50/50) par des BCP triblocs de type PBA-b-P(MMA-co-DMA)<sub>2</sub> (**Figure I.30**). Une certaine quantité de styrène a du être ajoutée à la résine commerciale UPR (65/35) afin d'accélérer la dissolution de ces BCP dans la résine par agitation mécanique à température ambiante, ces BCP étant à l'état solide à cette température (blocs statistiques vitreux).

Un BCP contenant 60 % mol. de BA et 25% mol. de DMA par bloc P(MMA-co-DMA) engendre dans le réseau polyester une morphologie macroséparée agrégée (**Figure I.30 c**), le BCP constituant la phase

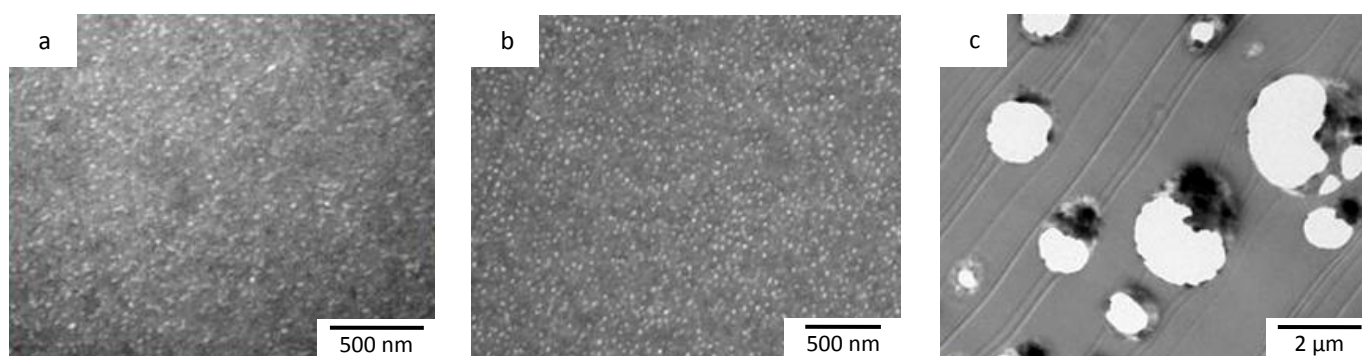
continue (blocs statistiques immiscibles dans le réseau). Mais une augmentation du taux de DMA couplée à une diminution du taux en BA, conduit successivement à un état nanostructuré mal défini (**Figure I.30 b**) puis à un état nanostructuré bien défini bien que relativement peu organisé (**Figure I.30 a**), les blocs statistiques étant à présent miscibles dans le réseau. Ce dernier exemple permet d'identifier une morphologie nanostructurée de type sphérique, constituée de nanodomaines PBA d'environ 30 nm de diamètre dispersés dans une phase continue UPR + blocs stat. Le PBA ségrégé apparaît plus clair que le réseau polyester sur ces clichés TEM réalisés sans marquage particulier.

Il était probable d'observer des micelles sphériques dans le cas (a) en raison de la fraction massique en blocs miscibles  $w_A$  élevée ( $w_A = 61\%$ ). Des micelles vermiculaires auraient éventuellement pu être observées dans le cas (c) en raison de la valeur relativement faible de  $w_A$  ( $w_A = 34\%$ ), mais il aurait fallu pour cela que les blocs P(MMA-co-DMA) soient beaucoup plus riches en DMA afin de garantir la miscibilité de ces blocs dans le réseau et d'éviter ainsi la macroséparation de phase.



**Figure I.30.** Clichés TEM de matrices UPR (50/50) + 10% :  $[PBA_{33}\text{-}b\text{-}P(MMA\text{-}co\text{-}DMA_{40})_2]^{87}$  (a),  $[PBA_{53}\text{-}b\text{-}P(MMA\text{-}co\text{-}DMA_{33})_2]^{45}$  (b) et  $[PBA_{60}\text{-}b\text{-}P(MMA\text{-}co\text{-}DMA_{25})_2]^{57}$  (c) [aucun marquage ; UPR AM/PG ; BCP triblocs P(MMA-co-DMA)-b-PBA-b-P(MMA-co-DMA) :  $\overline{M}_n$  du BCP indiquée en exposant (kg/mol), fraction molaire en BA du BCP et fraction molaire en DMA des blocs statistiques indiquées en indices] [Serrano *et al.*, 2008].

Serrano (au cours de travaux préliminaires à cette thèse réalisés au laboratoire en 2007) a également incorporé des BCP diblocs de type PBA-b-P(BA-co-DMA) dans un réseau UPR (**Figure I.31**).



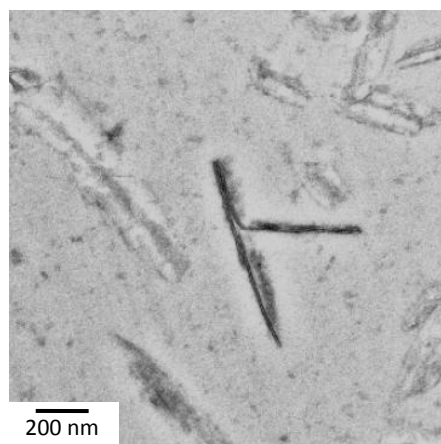
**Figure I.31.** Clichés TEM de matrices UPR (65/35) + 10% :  $PBA^{13}\text{-}b\text{-}P(BA\text{-}co\text{-}DMA_{54})^{12}$  (a),  $PBA^{20}\text{-}b\text{-}P(BA\text{-}co\text{-}DMA_{54})^{17}$  (b) et  $PBA^{13}\text{-}b\text{-}P(BA\text{-}co\text{-}DMA_{20})^{13}$  (c) [aucun marquage ; UPR AM/PG ; BCP diblocs PBA-b-P(BA-co-DMA) :  $\overline{M}_n$  des blocs indiquées en exposants (kg/mol), fraction molaire en DMA du bloc statistique indiquée en indice].

La  $T_g$  du bloc statistique des BCP PBA-b-P(BA-co-DMA) étudiés étant inférieure à 25°C, ces BCP sont des additifs de forte viscosité à température ambiante (comportement liquide ou caoutchoutique), ce qui leur permet d'être homogénéisés plus rapidement dans une résine par agitation mécanique à 25°C que les BCP solides PBA-b-P(MMA-co-DMA)<sub>2</sub>. Ainsi, ces BCP de forte viscosité se dissolvent relativement rapidement dans la résine commerciale UPR (65/35) sans incorporation de styrène supplémentaire. La nanostructuration d'un réseau UPR (65/35) a donc pu être étudiée.

Les trois BCP de type PBA-b-P(BA-co-DMA) étudiés contiennent environ 50% mass. de P(BA-co-DMA). Avec un bloc P(BA-co-DMA) pauvre en DMA (20% mol.), une morphologie macroséparée discrète composée de domaines micrométriques riches en BCP dispersés dans une phase UPR continue est obtenue, le bloc statistique étant immiscible dans le réseau (**Figure I.31 c**). Aux taux de DMA supérieurs (54 % mol. par bloc statistique), des micelles sphériques relativement bien définies sont observées, le bloc P(BA-co-DMA) étant à présent miscible dans le réseau (**Figure I.31 a et b**). Une augmentation de la masse molaire du BCP semble par ailleurs améliorer la définition des nanodomains PBA (a → b).

#### ❖ BCP contenant un bloc PEO potentiellement miscible dans les réseaux UPR

Sinturel [Sinturel *et al.*, 2007] nanostructura un réseau UPR par un BCP de type PE-b-PEO contenant 50% mass. de PEO (**Figure I.32**). Des lamelles cristallines de polyéthylène dispersées dans une phase continue UPR contenant le bloc PEO furent obtenues. Les lamelles de PE apparaissent blanches au cœur et noires en surface sur le cliché TEM, en raison selon l'auteur, du marquage préférentiel de l'interphase PEO au RuO<sub>4</sub>.



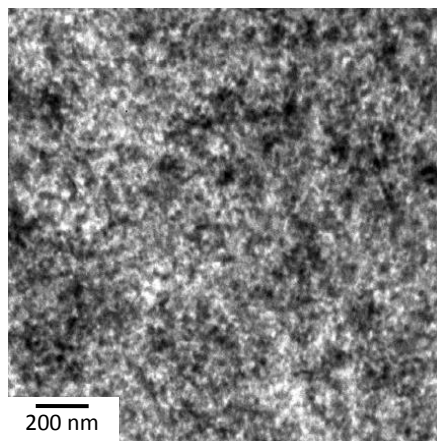
**Figure I.32.** Cliché TEM d'une matrice UPR + 5% PE-b-PEO [marquage au RuO<sub>4</sub> ; UPR AM/PG/NPG,  $r_1 = 1$  ; BCP :  $\overline{M}_n = 1400$  g/mol, 50% mass. de PEO] [Sinturel *et al.*, 2007].

Dans un brevet détenu par Dow Chemical, Verghese parvint à nanostructurer un réseau vinylester par un BCP de type PEP-b-PEO [poly(éthylène-*alt*-propylène)-*bloc*-poly(oxyde d'éthylène)]. Cet exemple est étendu aux réseaux UPR sans précisions particulières [Verghese *et al.*, 2005].

Li nanostructura un réseau UPR orthophtalique par un BCP de type PEO-b-PPO-b-PEO [poly(oxyde d'éthylène)-*bloc*-poly(oxyde de propylène)-*bloc*-poly(oxyde d'éthylène)] contenant 80% mol. d'oxyde d'éthylène. Le cliché TEM d'une matrice très concentrée en BCP (40% de BCP) est fourni en

**Figure I.33.** Une morphologie nanostructurée sphérique qualifiée d'irrégulière est obtenue. Selon l'auteur, la phase ségrégée PPO est préférentiellement marquée au  $\text{RuO}_4$  et apparaît plus foncée que la phase UPR + PEO sur le cliché [Li *et al.*, 2008].

Ce type de BCP PEO-b-PPO-b-PEO a également été étudié par Boyard dans un réseau pur maléique AM/PG/NPG ( $r_1 = 2$ ). Cependant, les BCP testés étant moins riches en PEO (10% à 40% mass. de PEO), une macroséparation de phase fut observée [Boyard *et al.*, 2006].



**Figure I.33.** Cliché TEM d'une matrice UPR (65/35) + 40% PEO-b-PPO-b-PEO [marquage au  $\text{RuO}_4$  ; UPR orthophthalique AM/AO/PG ; BCP :  $\overline{M}_n = 8400$  g/mol, 80% mol. d'oxyde d'éthylène] [Li *et al.*, 2008].

Dans un brevet de Dow Chemical, Pham parvint à nanostructurer un réseau vinylester par des BCP de type PBO-b-PEO [poly(oxyde de butylène)-*bloc*-poly(oxyde d'éthylène)] et PEO-b-PBO-b-PEO. Cet exemple est étendu aux réseaux UPR sans précisions particulières [Pham *et al.*, 2006].

#### **I.6.6. Renforcement de la matrice UPR par la nanostructuration de BCP**

Le renforcement des thermodurcissables par la nanostructuration de BCP est à présent étudié. Dans chaque cas présenté, le réseau est vitreux à température ambiante, température à laquelle les propriétés mécaniques sont caractérisées. Tous les travaux cités dans cette partie étudient en tant que bloc ségrégé un élastomère liquide (polymère de basse  $T_g$  non cristallin : PBA, PEP, PBO, PHO, polybutadiène...), le renforcement des thermodurcissables par ce type d'additif étant le plus en vogue actuellement [Ruiz-Perez *et al.*, 2008]. Le mécanisme de renforcement principal est donc la cavitation des nanodomaines élastomères avec augmentation de la déformation plastique du réseau par cisaillement. Ces matrices nanostructurées présentent une excellente adhésion des nanodomaines ségrégés au réseau, le bloc miscible du BCP étant piégé dans ce dernier. Cette bonne adhésion est favorable à la cavitation des nanodomaines, car elle permet une augmentation de la dépression hydrostatique dans ces derniers au cours de la sollicitation mécanique [Scodellaro, 2001].

Le renforcement des réseaux époxydes ayant été beaucoup plus étudié que celui des réseaux UPR, l'influence du type de morphologie nanostructurée et de la densité de réticulation du réseau sur le

renforcement est présentée avec des matrices époxy + BCP. Quelques exemples de renforcement des réseaux UPR par la nanostructuration de BCP sont présentés par la suite.

#### ❖ Influence du type de morphologie nanostructurée sur le renforcement (cas de réseaux époxydes)

Ryan passa en revue les meilleurs renforcements de réseaux époxydes par la nanostructuration de BCP obtenus jusqu'à présent [Ruiz-Perez *et al.*, 2008].

En ce qui concerne les BCP diblocs PBO-b-PEO, PEP-b-PEO et PHO-b-PEO (bloc PEO miscible dans le réseau), les meilleurs renforcements obtenus par type de morphologie sont les suivants :  $K_{IC} \times 6$  avec des micelles vermiculaires,  $K_{IC} \times 3,5$  avec des vésicules et enfin  $K_{IC} \times 3$  avec des micelles sphériques. En moyenne, parmi tous les exemples cités dans la revue de Ryan, on obtient par ordre de renforcement décroissant : **micelles vermiculaires > vésicules > micelles sphériques**. Par ailleurs, dans tous les exemples rapportés, les micelles vermiculaires apportent toujours un meilleur renforcement que les micelles sphériques.

Les BCP réactifs, liés chimiquement au réseau, conduiraient à un meilleur renforcement que les BCP non réactifs.

Ritzenthaler [Ritzenthaler *et al.*, 2003] a montré que des BCP triblocs SBM peuvent former dans les réseaux époxydes des structures nanométriques de type framboise (blocs PS et polybutadiène immiscibles, bloc PMMA miscible dans le réseau). L'amélioration de la ténacité  $K_{IC}$  est linéaire avec le taux de SBM incorporé. Un renforcement  $K_{IC} \times 3$  est obtenu avec 50% de SBM dans le réseau.

#### ❖ Influence de la densité de réticulation du réseau sur le renforcement (cas de réseaux époxydes)

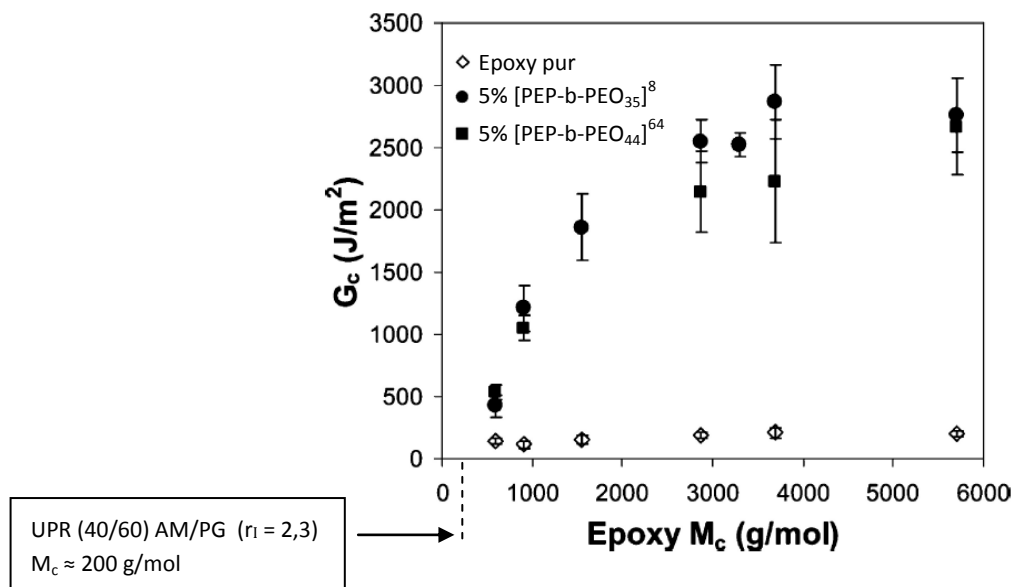
Bates [Thompson *et al.*, 2009] étudia l'influence de la densité de réticulation d'un réseau époxyde sur le renforcement apporté par la nanostructuration de BCP de type PEP-b-PEO (**Figure I.34**). La propriété mesurée est la ténacité  $G_c$ . La densité de réticulation du réseau est contrôlée en faisant varier le taux d'allongeur de chaîne phénolique (difonctionnel) par rapport au taux de durcisseur phénolique (trifonctionnel). Plus le taux d'allongeur de chaîne est important, plus la masse molaire moyenne entre nœuds ( $M_c$ ) du réseau est importante et plus la densité de réticulation est faible.

Avec 5% de BCP formant des micelles sphériques, le renforcement du réseau époxyde augmente de façon spectaculaire lorsque sa densité de réticulation diminue : le renforcement évolue de  $G_c \times 3$  pour le réseau le plus réticulé à  $G_c \times 15$  pour le moins réticulé. Un réseau plus faiblement réticulé étant a priori plus ductile, ce type de réseau semble permettre une formation plus importante de bandes de cisaillement suite à la cavitation des nanodomains élastomères.

Le renforcement de la ténacité  $K_c$  (facteur d'intensité de contrainte critique), généralement beaucoup plus faible que celui de la ténacité  $G_c$  (taux de restitution d'énergie critique), n'a pas été communiqué.

A titre de comparaison, la masse molaire entre nœuds d'un réseau UPR (40/60) AM/PG idéal a été indiquée en **Figure I.34**. Avec  $M_c \approx 200$  g/mol, ce réseau UPR est encore plus densément réticulé que le réseau époxyde de plus faible  $M_c$ . Par ailleurs, si l'on considère le réseau UPR réel, la masse molaire moyenne entre nœuds devrait être encore plus faible en raison des réactions de cyclisation.

Si l'évolution du renforcement observée en **Figure I.34** était applicable aux réseaux UPR, le renforcement d'un réseau UPR pur maléique serait alors quasi nul.



**Figure I.34.** Evolution du renforcement d'un réseau époxyde par la nanostructuration de BCP de type PEP-b-PEO avec la masse molaire moyenne entre nœuds théorique du réseau ( $M_c$ ) [Micelles sphériques ; BCP :  $\overline{M}_n$  indiquée en exposant (kg/mol), fraction massique en PEO indiquée en indice] [Thompson *et al.*, 2009].

#### ❖ Renforcement d'un réseau UPR par la nanostructuration de BCP PEP-b-PEO et PBO-b-PEO

Dans un brevet détenu par Dow Chemical, Verghese parvint à nanostructurer un réseau vinylester par un BCP de type PEP-b-PEO. Une **augmentation de 92% du  $K_{IC}$  ( $\times 2$ )** est obtenue par incorporation de 5% de PEP-b-PEO formant des micelles sphériques à cœur PEP dans le réseau. Le  **$G_{IC}$  augmente de 262%**. Cet exemple est étendu aux réseaux UPR sans précisions particulières [Verghese *et al.*, 2005].

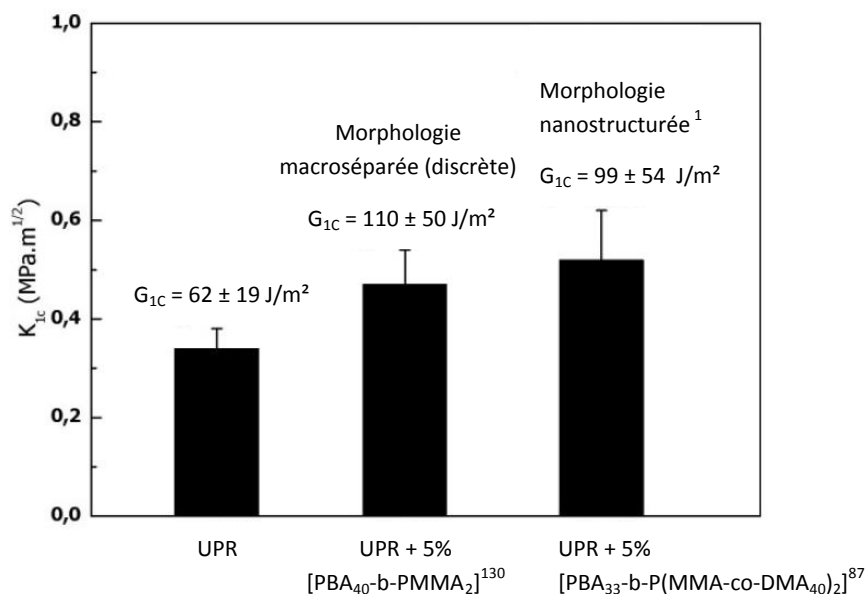
Dans un autre brevet de Dow Chemical, Pham parvint à nanostructurer un réseau vinylester par un BCP de type PBO-b-PEO (bloc PBO ségrégué). Une **augmentation de 280% du  $K_{IC}$  ( $\times 4$ )** est obtenue par incorporation de 5% de PBO-b-PEO dans le réseau. Cet exemple est étendu aux réseaux UPR sans précisions particulières [Pham *et al.*, 2006].

#### ❖ Renforcement d'un réseau UPR par la nanostructuration de BCP PBA-b-P(MMA-co-DMA)<sub>2</sub> et PBA-b-P(BA-co-DMA)

Serrano [Serrano *et al.*, 2008] montra qu'il était possible de nanostructurer un réseau UPR (50/50) par un BCP tribloc de type PBA-b-P(MMA-co-DMA)<sub>2</sub>. Les  $K_{IC}$  du réseau seul, d'une matrice nanostructurée par 5% de BCP et d'une matrice macroséparée contenant 5% de BCP sans diméthylacrylamide, sont présentés en **Figure I.35**. Le cliché TEM d'une matrice contenant 10% de BCP nanostructurant a été précédemment exposé en **Figure I.30 a** (micelles sphériques).

La nanostructuration entraîne une **augmentation du  $K_{IC}$  de 53%**, augmentation supérieure à celle engendrée par la macroséparation de phase qui est de 40%. En ce qui concerne le  $G_{IC}$ , c'est en

revanche la macroséparation de phase qui donne le meilleur résultat avec 77% d'augmentation, contre 60% pour la nanostructuration (**Figure I.35**).



<sup>1</sup> Cliché TEM avec 10% de BCP en **Figure I.30 a**

**Figure I.35.** Renforcement d'un réseau UPR (50/50) par 5% de BCP PMMA-b-PBA-b-PMMA et P(MMA-co-DMA)-b-PBA-b-P(MMA-co-DMA) [UPR AM/PG ; BCP :  $\overline{M}_n$  indiquée en exposant (kg/mol), fraction molaire en BA du BCP et fraction molaire en DMA des blocs statistiques indiquées en indices] [Serrano *et al.*, 2008].

Serrano (au cours de travaux préliminaires à cette thèse réalisés au laboratoire en 2007) a également incorporé des BCP diblocs de type PBA-b-P(BA-co-DMA) dans un réseau UPR (65/35). Les  $K_{IC}$  du réseau seul ainsi que de matrices UPR + 10% BCP nanostructurées et macroséparées sont présentés en **Tableau I.7**. Les clichés TEM de ces matrices ont été exposés précédemment en **Figure I.31**.

Matrice	Morphologie <sup>1</sup>	$K_{IC}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )
UPR	-	$0,47 \pm 0,11$
UPR + 10% PBA <sup>13</sup> -b-P(BA-co-DMA <sub>54</sub> ) <sup>12</sup>	nanostructurée	$0,56 \pm 0,06$
UPR + 10% PBA <sup>20</sup> -b-P(BA-co-DMA <sub>54</sub> ) <sup>17</sup>	nanostructurée	$0,56 \pm 0,05$
UPR + 10% PBA <sup>13</sup> -b-P(BA-co-DMA <sub>20</sub> ) <sup>13</sup>	macroséparée	$0,48 \pm 0,04$

<sup>1</sup> Clichés TEM en **Figure I.31**

**Tableau I.7.** Renforcement d'un réseau UPR (65/35) par 10% de BCP PBA-b-P(BA-co-DMA) [UPR AM/PG ; BCP :  $\overline{M}_n$  des blocs indiquées en exposants (kg/mol), fraction molaire en DMA du bloc statistique indiquée en indice].



La nanostructuration (micelles sphériques) entraîne une **augmentation du  $K_{IC}$  de 19%**, augmentation bien supérieure à celle engendrée par la macroséparation de phase qui n'est que de 2%. L'augmentation de la taille des nanodomains PBA via l'augmentation de la masse molaire du BCP nanostructurant n'a pas d'influence sur la ténacité de la matrice (**Tableau I.7**).

La nanostructuration via PBA-b-P(BA-co-DMA) entraîne donc une plus faible augmentation du  $K_{IC}$  que la nanostructuration via PBA-b-P(MMA-co-DMA)<sub>2</sub> (19% d'amélioration avec 10% de BCP contre 53% d'amélioration avec 5% de BCP). Ce résultat provient certainement de la plastification du réseau polyester par les motifs BA élastomères du bloc miscible P(BA-co-DMA). En effet, les BCP de type PBA-b-P(BA-co-DMA) engendrent une diminution plus importante du module de la matrice que les BCP de type PBA-b-P(MMA-co-DMA)<sub>2</sub>.

## ❖ Conclusion

Le renforcement d'un thermodurcissable par la nanostructuration d'une phase élastomère via l'incorporation d'un BCP semble particulièrement sensible à la densité de réticulation du réseau. Le renforcement par des domaines élastomères étant basé a priori sur la déformation plastique du réseau par cisaillement suite à la cavitation des domaines, ce phénomène est alors tout à fait compréhensible. Les réseaux faiblement réticulés sont plus enclins à se déformer plastiquement que les réseaux à densité de réticulation élevée et permettent un meilleur renforcement. Les réseaux UPR étant souvent beaucoup plus densément réticulés que les réseaux époxydes, leur renforcement par cette technique ne s'avère pas aisé. Par ailleurs, en raison de la large relaxation  $\alpha$  des réseaux polyester, diminuer de façon conséquente la densité de réticulation de ces réseaux n'est pas toujours possible car cela peut engendrer une importante diminution de leur module à température ambiante, ce qui est souvent indésirable.

D'après les brevets de Dow Chemical (qui extrapolent des résultats obtenus sur des réseaux vinylester), la nanostructuration d'un BCP conduirait cependant à une meilleure amélioration de la ténacité du réseau UPR que la dispersion de particules inorganiques, de nanotubes de carbone ou de CSR. Mais dans tous les cas étudiés jusqu'à présent, aucune augmentation conséquente de la résistance à la rupture du réseau (en termes de contrainte ou d'énergie de rupture) n'a été communiquée.

## I.7. Composites SMC et BMC

La matrice UPR + add. des composites SMC et BMC ayant été précédemment étudiée, on s'intéresse à présent aux matériaux chargés et renforcés. Un aperçu général des composites SMC et BMC est donné en premier lieu, leurs procédés industriels de mise en œuvre étant exposés en **Annexe 1** (mise en œuvre des compounds et moulage des composites). Les éléments conventionnels constitutifs de ces matériaux sont présentés par la suite. L'influence du taux de charges et du type d'additif thermoplastique sur la compensation du retrait ainsi que sur la qualité d'aspect de composites SMC et BMC conventionnels est exposée pour finir.

### I.7.1. Aperçu général des composites SMC et BMC

Les composites SMC et BMC, composites de grande diffusion renforcés par des fibres de verre coupées, ont déjà été brièvement présentés en introduction générale. Les composites SMC sont des composites stratifiés, alors que les composites BMC sont des composites monocouches. Un exemple de formulations conventionnelles SMC et BMC est fourni en **Tableau I.8**. Le **Tableau I.9** permet de comparer ces composites en en donnant un aperçu général.



Le mélange de la résine, des différents additifs et des charges  $\text{CaCO}_3$  forme une pâte beige clair qui est utilisée pour imprégner les fibres de verre lors de la mise en œuvre des compounds SMC et BMC effectuée conventionnellement à température ambiante (procédés industriels décrits en **Annexe 1**). Les compounds SMC et BMC se présentent sous la forme de matière préimprégnée respectivement en feuille et en vrac. La cadence de moulage de ces composites est assez élevée avec un temps de cycle de 2 à 3 minutes. Une fois moulées, les pièces composites sont ébavurées, éventuellement collées entre elles (pièces de carrosserie et de doublure par exemple) et peintes.

La densité des composites SMC et BMC est généralement proche de 2 ( $d_{\text{FV}} = 2,5$  ;  $d_{\text{charges}} = 2,7$  ; la densité de la matrice UPR + add. étant d'environ 1,1). A titre de comparaison, les densités de l'acier et de l'aluminium, matériaux concurrents de ces composites, sont respectivement de 8 et de 2,7.

Le taux d'additif anti-retrait de la matrice UPR + add. varie en général de 15 à 25%, ce qui correspond à un taux de 3 à 6% d'additif dans un composite contenant 25% de fibres de verre. On rappelle que le but de cette étude est de remplacer l'additif anti-retrait conventionnel des composites SMC et BMC par un copolymère à blocs nanostructurant la résine polyester afin d'étudier les propriétés anti-retrait, renforçantes et mûrissantes de la nanostructuration.

Constituants	SMC (parts mass.)	BMC (parts mass.)	Pâte
<b>Résine polyester insaturé (UPR)</b> 40% UP / 60% St	20	16	
<b>Additif anti-retrait (add.)</b> PVAc, PMMA, PS... BCP ?	4-6	3-5	
<b>Additifs divers</b> Amorceur Inhibiteur Agent mouillant et dispersant Démoulant Agent de mûrissement (SMC)	1-2	1-2	
<b>Charges (<math>\text{CaCO}_3</math>)</b> $\varnothing_{\text{moyen}} \approx 3 \mu\text{m}$	50	55	
<b>Fibres de verre coupées (FV)</b> $\varnothing \approx 15 \mu\text{m}$	20-60% (25 à 50 mm de longueur)	20-25% (6 à 13 mm de longueur)	

**Tableau I.8.** Exemple de formulations conventionnelles SMC et BMC.

	<b>SMC</b> (Sheet moulding compound)	<b>BMC</b> (Bulk moulding compound)
<b>Forme du compound</b>	 Préimprégné en feuille	 Préimprégné en vrac
<b>Conditionnement du compound</b>	Enroulé sur une calandre	En fût
<b>Procédé d'imprégnation des fibres de verre</b>	Calandrage	Malaxage
<b>Présence d'agent de mûrissement</b>	Oui	Non
<b>Viscosités limites</b> <sup>1</sup> (en procédés industriels)	Dosage automatique des composés liquides : $ \eta^*  < 5,0 \text{ Pa.s}$	
	Imprégnation des fibres de verre : $ \eta^* _{\text{pâte}} < 200 \text{ Pa.s}$ Manipulation du compound : $ \eta^* _{\text{pâte}} > 35\,000 \text{ Pa.s}$	Acheminement de la pâte (écoulement) : $ \eta^* _{\text{pâte}} < 1000 \text{ Pa.s}$
<b>Procédé de moulage</b>	Compression	Injection conventionnelle ou injection-compression (procédé Inoroc)
<b>Pression de moulage</b>	50-120 bar	Injection conventionnelle : 250 bar Injection-compression : 100-150 bar
<b>Température de moulage</b>	$\approx 150^\circ\text{C}$	$\approx 150^\circ\text{C}$
<b>Avantages</b>	Propriétés mécaniques ( $E_f \approx 10 \text{ GPa}$ , $\sigma_R \approx 200 \text{ MPa}$ <sup>2</sup> ), qualité d'aspect, moulage de pièces de grandes dimensions	Moulage de pièces de formes complexes

<sup>1</sup> Viscosités limites ( $|\eta^*|$  à 1 rd/s) de mise en œuvre des compounds SMC et BMC de la société MCR à l'échelle industrielle (procédés conventionnels à température ambiante).

<sup>2</sup> Module d'élasticité et contrainte à la rupture en flexion d'un composite SMC contenant 25% de fibres de verre de 25 mm de longueur ( $T=25^\circ\text{C}$ )

**Tableau I.9.** Tableau comparatif des composites SMC et BMC.

Le procédé SMC permet l'élaboration de composites plus riches en fibres de verre que le procédé BMC, ainsi que l'utilisation de fibres de verre de longueurs supérieures (des fibres de verre de longueur conséquente seraient dégradées au cours de la fabrication et du moulage d'un compound BMC).

Les composites BMC contiennent en revanche plus de charges carbonate de calcium que les composites SMC car leur procédé de fabrication permet une imprégnation des fibres de verre à l'aide d'une pâte plus visqueuse. Une teneur élevée en charges permet de diminuer les coûts, de ralentir la

décantation des additifs anti-retrait immiscibles (PMMA, PS...) et la sédimentation des charges au cours du stockage du compound, et enfin d'augmenter le module du composite.

La mise en œuvre d'un compound SMC nécessite, contrairement à celle d'un compound BMC, l'incorporation d'un agent de mûrissement afin de pouvoir manipuler aisément le préimprégné en feuille SMC sans l'altérer lors de son moulage (découpe, défilage et dépôt des flans de matière empilés dans le moule).

### **1.7.2. Constituants conventionnels des composites SMC et BMC**

Les éléments conventionnels des composites SMC et BMC sont présentés dans cette partie, leur fonction au sein du composite étant précisée. La matrice des composites est composée d'une résine UP, de styrène additionnel, d'un additif anti-retrait (additif thermoplastique) et d'un amorceur. Les composites complètement formulés contiennent en plus un inhibiteur, un démoulant, des charges minérales, un agent mouillant et dispersant, un agent de mûrissement (composites SMC) et un renfort fibreux.

#### **❖ Résine UP**

Les résines polyester insaturé (UPR) sont les résines les plus utilisées en tant que matrices des composites SMC et BMC. En tant que phase continue, le réseau polyester assure la transmission des contraintes aux charges et au renfort fibreux. Une résine UP est composée d'un polyester insaturé dissous dans du styrène. Les résines commerciales contiennent en général environ 65% de polyester et 35% de styrène [UPR (65/35)], ce taux de styrène procurant à la résine une bonne fluidité à température ambiante. Le coefficient de dilatation volumique de la résine à 25°C est d'environ  $6-10 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  avant polymérisation et  $2-3 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  après polymérisation. La réactivité de la résine (cinétique de polymérisation), son indice d'acide (influence sur la cinétique de mûrissement par MgO), la température de transition vitreuse et les propriétés mécaniques du réseau à température ambiante (module d'élasticité, contrainte à la rupture, énergie de rupture et ténacité) font partie des caractéristiques importantes de ce constituant.

#### **❖ Styrène additionnel**

Du styrène est ajouté à la résine commerciale UPR (65/35) afin de réduire la viscosité des pâtes formulées et de faciliter ainsi leur acheminement par écoulement et leur imprégnation des fibres de verre à température ambiante. Une grande partie du styrène additionnel est souvent introduite via l'incorporation de l'additif anti-retrait qui est généralement incorporé dissous dans du styrène. Le coefficient de dilatation volumique du styrène à 25°C est de  $10 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ . Compte tenu du styrène additionnel, le réseau polyester d'un composite SMC ou BMC contient généralement environ 60% de styrène.

#### **❖ Additif anti-retrait**

L'additif anti-retrait, dit LPA (low profile additive), est un additif thermoplastique (add.) incorporé afin de compenser le retrait du réseau polyester. La compensation du retrait des matrices UPR + add.

a été étudiée en partie 1.3.3, celle des composites SMC et BMC sera examinée en partie 1.7.3. L'additif anti-retrait est souvent dissous dans du styrène préalablement afin d'être homogénéisé plus rapidement à la résine. On s'affranchit ainsi du temps de dissolution de l'additif pur dans la résine, cet additif étant en général solide ou de forte viscosité à température ambiante.

L'additif anti-retrait peut être miscible (PVAc, polyester saturé...) ou non miscible (PMMA, PS...) initialement dans la résine UP. Les additifs anti-retrait conventionnels conduisent à des matrices UPR + add. macroséparées. La macroséparation de phase est généralement discrète dans le cas du PS et du PMMA, et co-continue dans le cas du PVAc et du polyester saturé aux taux d'additif considérés. La compensation du retrait du réseau UPR par la nanostructuration d'un BCP n'a a priori encore jamais été étudiée.

La compensation du retrait du réseau polyester est due à la formation de vides dans la phase thermoplastique au cours de la polymérisation et du refroidissement du matériau, ainsi qu'à un effet de dilution. Le coefficient de dilatation volumique de l'additif thermoplastique est d'environ  $1-3 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  à  $T < T_g$  et  $5-8 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  à  $T > T_g$ . Certains additifs n'entraînent qu'une compensation partielle du retrait du composite et sont qualifiés d'additifs **low shrink** (LS). D'autres génèrent une excellente compensation du retrait et sont qualifiés d'additifs **low profile** (LP), car ils permettent généralement d'atténuer l'ondulation de la pièce (amélioration de la qualité d'aspect). Les systèmes low profile d'excellente qualité d'aspect sont qualifiés de **classe A** et sont utilisés notamment en application carrosserie.

#### ❖ Amorceur

La polymérisation des composites SMC et BMC est amorcée thermiquement par un peroxyde. L'amorceur doit être stable à température ambiante afin de permettre un stockage du compound de plusieurs semaines si nécessaire sans consommation d'inhibiteur, le temps de gel à la température de moulage ne devant idéalement pas varier. La décomposition de l'amorceur doit être en revanche très rapide à la température de moulage ( $\approx 150^\circ\text{C}$ ), afin de permettre une cadence de production élevée (cycle de production de 2 à 3 minutes). Des peroxydes ayant un temps de demi-vie d'environ 10 heures à  $100^\circ\text{C}$ , comme le monoperoxydicarbonate de OO-tert-butyle et de O-(2-éthylhexyle) (TBEC) ou le peroxybenzoate de tert-butyle, sont souvent utilisés à cet effet.

#### ❖ Inhibiteur

Un inhibiteur de polymérisation est également incorporé à la formulation. La quantité d'inhibiteur est optimisée de manière à permettre un remplissage total du moule avant que le point de gel ne soit atteint, ainsi qu'un cycle de production rapide.

#### ❖ Démoulant

Un agent de démoulage est utilisé de manière à réduire l'accroche entre le moule et le composite afin que la pièce moulée puisse être extraite de la presse sans être endommagée. Un agent de démoulage peut être externe (cire ou lubrifiant déposé à la surface du moule) ou interne.

Un démoulant interne est généralement incorporé aux formulations destinées à être produites industriellement. Des stéarates (de calcium, de zinc ou de magnésium) sous forme pulvérulente sont

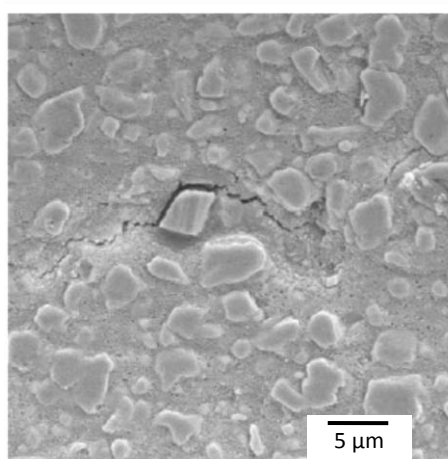
souvent utilisés à cet effet. Ces composés, insolubles dans la résine et le styrène, sont connus pour migrer à la surface du composite après avoir fondu au cours du moulage [Boyard, 2003].

### ❖ Charges minérales

La charge minérale la plus utilisée est le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) broyé. Cette poudre blanche micronique possède une **densité de 2,7**, un **module de Young d'environ 35 GPa** et un coefficient de dilatation volumique d'environ  $0,3 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  (dilatation thermique négligeable devant celle de la matrice UPR + add.). Le diamètre des particules primaires est d'environ  $5 \mu\text{m}$ . Des particules beaucoup plus grosses seraient visibles à la surface du composite, ce qui n'est pas souhaitable.

Les charges  $\text{CaCO}_3$  permettent d'augmenter le module du matériau [Xu *et al.*, 2005] tout en diminuant son prix de revient. Les charges permettent également d'améliorer la compensation du retrait du composite, par un effet de dilution, mais aussi en favorisant la formation de microvides dans la phase thermoplastique en s'opposant localement au retrait de la matrice UPR [Bucknall *et al.*, 1991].

L'incorporation des charges  $\text{CaCO}_3$  microniques dans la matrice UPR + add. augmente le module d'élasticité et la ténacité du matériau, mais diminue énormément sa résistance à la rupture [Xu *et al.*, 2005] via une diminution de la résistance à l'amorçage de fissures. La différence conséquente de module entre les charges et la matrice entraîne une importante concentration de contrainte au niveau de leur interface, qui est alors un lieu propice à l'amorçage de fissures. L'adhésion des charges à la matrice est de plus relativement faible car elle est uniquement constituée de liaisons de van der Waals. Les charges microniques étant de tailles conséquentes, la décohésion de l'interface charge / matrice entraîne une forte augmentation de la longueur de la fissure créée, ce qui conduit à une rupture catastrophique du matériau à des contraintes relativement faibles. Oldenbo [Oldenbo *et al.*, 2003] montre par microscopie électronique à balayage, que les premières fissures d'un composite SMC sous contrainte sont effectivement amorcées à l'interface charges  $\text{CaCO}_3$  / matrice (**Figure I.36**).



**Figure I.36.** Fissure amorcée à l'interface charge  $\text{CaCO}_3$  / matrice dans un composite SMC (cliché SEM) [Oldenbo *et al.*, 2003].

### ❖ Agent mouillant et dispersant

L'agent mouillant et dispersant est un tensioactif de type oligomère ou polymère, soluble dans la résine. Il est constitué d'une tête polaire de forte affinité avec les charges  $\text{CaCO}_3$  et d'une chaîne de polarité plus faible, de forte affinité avec la résine UP.

Cet additif diminue la tension interfaciale entre les charges et la résine, ce qui permet de faciliter le mouillage des charges lors de la formulation des pâtes (l'air et l'humidité présents initialement à la surface des charges sont remplacés par de la résine). L'agitation mécanique de la pâte permet de casser les agglomérats de charges en particules primaires. La répulsion stérique du tensioactif à la surface des charges permet alors de stabiliser la dispersion obtenue en empêchant l'agglomération des particules primaires via les forces attractives de van der Waals. La présence du tensioactif permet également de ralentir la sédimentation des charges ainsi que de réduire la viscosité de la suspension.

### ❖ Agent de mûrissement

Le mûrissement de la résine polyester (voire également de l'additif thermoplastique si ce dernier est enrichi en groupes carboxyle) est une étape importante de la mise en œuvre des compounds SMC. Il conduit à une forte augmentation de la viscosité du compound, ce qui permet de le manipuler aisément sans l'altérer au cours de son moulage (découpe, défilmage et dépôt du compound dans le moule). Le mûrissement des compounds SMC est réalisé traditionnellement par incorporation d'oxyde de magnésium (communément appelé magnésie) qui réagit avec la résine à température ambiante. Le mécanisme de mûrissement de la résine UP par l'oxyde de magnésium a été présenté en partie I.5.

L'agent de mûrissement est constitué d'une poudre de  $\text{MgO}$  dispersée dans un polyester insaturé de faible masse molaire. La pâte obtenue est plus facile à doser et à homogénéiser à la résine chargée que la magnésie pulvérulente.

### ❖ Renfort fibreux

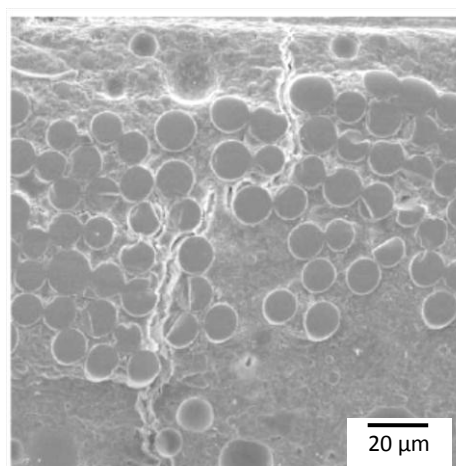
Les composites SMC et BMC sont généralement renforcés par des fibres de verre de type E, coupées afin de permettre l'écoulement du compound au cours de son moulage. Un verre de type E possède une **densité de 2,5**, un **module de Young d'environ 75 GPa** et un coefficient de dilatation volumique de  $0,1\text{--}0,3 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ . Comme dans le cas des charges, la dilatation thermique des fibres de verre est négligeable devant celle de la matrice UPR + add.

La fibre de verre est découpée en mèches de longueur désirée à partir de rovings. Un roving est composé de quelques mèches continues de fibre de verre légèrement torsadées entre elles. Une mèche est un assemblage de filaments d'environ  $15 \mu\text{m}$  de diamètre maintenus côte à côte par un ensimage. Une mèche de fibre de verre peut être plus ou moins plate, sa largeur étant en général d'environ 1 mm. La masse linéique du roving s'exprime en tex, c'est-à-dire en g/km.

L'ensimage se présente sous la forme d'un film recouvrant la surface des filaments. Il constitue généralement 0,2% à 2% de la masse des fibres de verre. L'ensimage est en général composé d'environ 80% d'un agent collant, 10% d'un agent de couplage (ou agent pontant), et d'autres additifs en plus faibles proportions (lubrifiant, antistatique...). L'agent collant permet l'agglomération des filaments en mèches de fibre de verre, ce qui facilite leur manipulation. Il assure également, avec l'agent lubrifiant, une protection des filaments contre l'abrasion. L'agent collant est sélectionné en

fonction de la matrice visée, de façon à améliorer la mouillabilité des fibres et à se solubiliser dans la résine. L'agent de couplage (organosilane) est également choisi en fonction de la résine utilisée, dans le but d'établir des liaisons covalentes entre les fibres et le réseau, et d'améliorer ainsi leur adhésion à la matrice [Heman, 2008].

Le renfort fibreux permet d'augmenter le module, la ténacité et surtout la résistance à la rupture du composite. En raison de leur module élevé, les fibres de verre sont comme les charges des zones de concentration de contrainte, mais la bonne adhésion des fibres de verre à la matrice via l'ensimage rend plus difficile l'amorçage de fissures à l'interface. De nombreux mécanismes tels que l'ancrage, la déviation (**Figure I.37**) et le pontage des fissures, la formation de microfissures, le déchaussement et la rupture des fibres, ont été rapportés pour expliquer le renforcement d'un thermodurcissable par des fibres de verre [Kawaguchi *et al.*, 2003 ; Rösler *et al.*, 2007]. Comme les charges, les fibres de verre compensent le retrait par dilution de la résine. Par ailleurs, Bucknall ayant montré que les charges favorisaient la formation de vides dans la phase thermoplastique en s'opposant localement au retrait de la matrice UPR [Bucknall *et al.*, 1991], les fibres de verre pourraient avoir un effet similaire et améliorer ainsi de façon conséquente la compensation du retrait.



**Figure I.37.** Déviation d'une fissure par une mèche de fibres de verre dans un composite SMC (cliché SEM) [Oldenbo *et al.*, 2003].

### **1.7.3. Compensation du retrait et qualité d'aspect de composites SMC et BMC conventionnels**

La compensation du retrait du réseau polyester par l'additif anti-retrait est due à la formation de vides dans la phase thermoplastique au cours de la polymérisation et du refroidissement du matériau, ainsi qu'à un effet de dilution. Le retrait des matrices seules UPR + add. a été étudié en partie I.3.3.

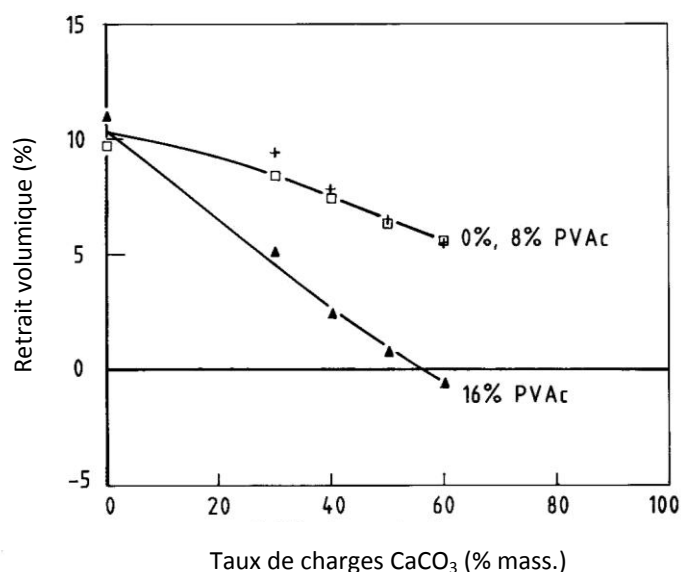
La polymérisation des composites SMC et BMC est très rapide (cycle de 2 à 3 minutes) et a lieu à haute température ( $\approx 150^{\circ}\text{C}$ ), ce qui est favorable à un retrait relativement faible de la matrice UPR (forte expansion thermique du réseau non vitreux) et à une bonne compensation de ce dernier (forte expansion thermique de l'additif et formation importante de vide en réponse aux contraintes



internes élevées générées par un retrait rapide du réseau), en particulier avec des additifs de basse  $T_g$  comme le PVAc et le polyester saturé qui présentent une expansion thermique supérieure à celle des additifs de haute  $T_g$  comme le PMMA et le PS. Une augmentation du taux en additif thermoplastique entraîne en général une amélioration de la compensation du retrait des composites SMC et BMC [Cara, 2001]. Néanmoins, un additif anti-retrait conventionnel est rarement incorporé à plus de 25% dans la matrice car l'inversion de phase n'est pas souhaitable : une phase UPR discrète dans une phase thermoplastique continue conduirait à une forte diminution du module d'élasticité du composite. Un taux élevé en additif thermoplastique engendrerait également des problèmes de mise œuvre du compound (viscosité trop importante de la pâte d'imprégnation).

#### ❖ Influence de la concentration en charges sur la compensation du retrait d'une matrice chargée additivée de PVAc

Les charges  $\text{CaCO}_3$  incorporées dans les composites SMC et BMC ont un rôle important au niveau de la compensation du retrait. Les charges ont naturellement un effet compensateur de retrait par dilution de la résine UP, mais elles peuvent également favoriser dans certaines conditions la formation de vide dans la phase thermoplastique en s'opposant localement au retrait du réseau polyester. Ceci fut démontré par Bucknall [Bucknall *et al.*, 1991] qui étudia des matrices UPR + PVAc non chargées et chargées à différents taux de charges (**Figure I.38**).



**Figure I.38.** Influence du taux de charges  $\text{CaCO}_3$  sur le retrait volumique de matrices chargées contenant 0% (+), 8% (□) et 16% (▲) de PVAc dans la matrice UPR + PVAc [UPR isophtalique AM/AI/PG/DEG ; polymérisation à 120°C en quelques dizaines de minutes] [Bucknall *et al.*, 1991].

Alors qu'en absence de charges, le PVAc n'entraîne aucune compensation du retrait, la compensation du retrait de la matrice chargée UPR + 16% PVAc augmente linéairement avec la concentration en charges. Au-delà de 58% de charges (le taux de charges des pâtes SMC et BMC est généralement supérieur), le retrait devient même négatif (expansion). Les expériences de Bucknall montrent par ailleurs qu'une morphologie co-continue de la matrice UPR + PVAc est nécessaire pour permettre la

cavitation de la phase thermoplastique en présence des charges, seul l'effet de dilution étant observé à 8% de PVAc (la phase PVAc est continue à 16% d'additif mais encore discrète à 8% d'additif dans l'étude de Bucknall). Par extension, les fibres de verre pourraient comme les charges, favoriser la formation de microvides dans la phase thermoplastique.

## ❖ Introduction à la qualité de surface des composites

La **qualité de surface** d'un composite dépend de ce que l'on appelle la **qualité d'aspect** (tendu de surface) et de la présence éventuelle de **porosités** (défauts).

### Qualité d'aspect

La qualité d'aspect correspond au tendu de la pièce, c'est-à-dire à l'amplitude de l'ondulation de sa surface. La déformation de la surface des composites est due au retrait de polymérisation et au retrait thermique de la matrice UPR [Kinkelaar *et al.*, 1995]. Un bon tendu ou une bonne qualité d'aspect correspond à une ondulation de très faible amplitude, qui n'entraîne pas de déformation des images reflétées à la surface de la pièce.

Le tendu correspond à l'amplitude de l'ondulation principale, cette ondulation d'environ 5 cm de longueur d'onde étant parfois accompagnée d'une autre ondulation dite de « peau d'orange », d'environ 1 cm de longueur d'onde (l'amplitude de ces ondulations est de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ ). Les méthodes conventionnelles de caractérisation de la qualité d'aspect sont décrites en partie II.10. La qualité d'aspect du composite (ou l'additif anti-retrait) est qualifiée de **low shrink (LS)** dans le cas d'un aspect mauvais ou moyen, et de **low profile (LP)** dans le cas d'une bonne qualité d'aspect. On peut également entendre parler d'aspect **classe A** dans le cas d'un excellent aspect.

Les termes LS, LP et classe A font souvent référence à la qualité d'aspect du composite mais peuvent également être utilisés pour caractériser le retrait, l'équivalence entre retrait et aspect n'étant pas systématique. Une bonne compensation du retrait est une condition nécessaire pour l'obtention d'un bon tendu, mais pas toujours suffisante. On essaye en général d'obtenir des formulations générant la plus grande expansion possible au cours de la polymérisation (retrait négatif), afin d'obtenir éventuellement une bonne qualité d'aspect. Les connaissances actuelles sur les différents paramètres permettant une amélioration du tendu et sur leurs mécanismes d'action sont encore très limitées.

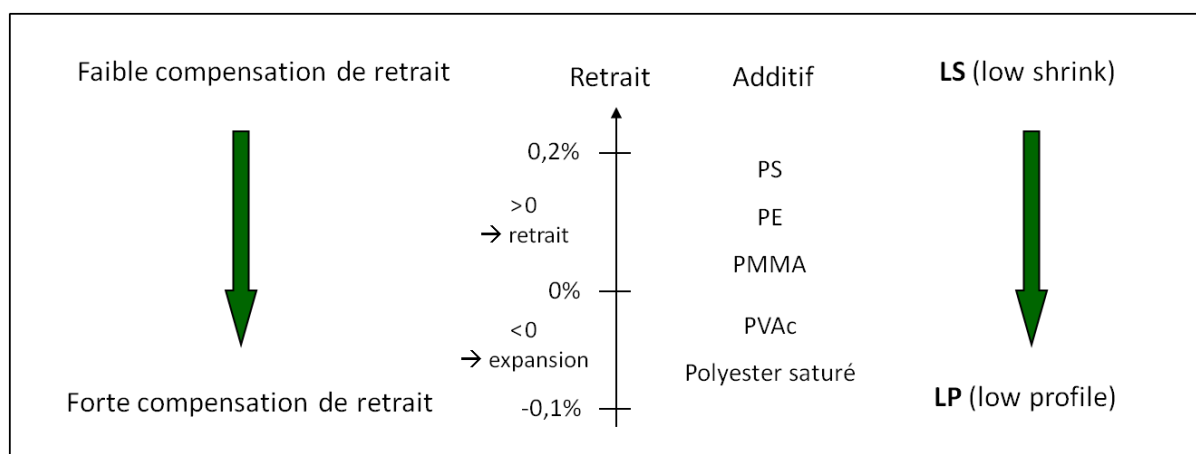
### Porosités

Les porosités apparaissant à la surface du composite peuvent être des cloques, ou plus fréquemment des porosités débouchantes appelées piqûres. Les porosités sont des poches de gaz résiduel d'environ 1 mm de diamètre. Ce ne sont pas des microvides formés afin de compenser le retrait [Cara, 2001]. Ces défauts apparaissent de temps à autre à la surface des composites SMC et BMC, malgré la compression du compound au cours de son moulage et l'évacuation du gaz résiduel par la chambre de compression. Les porosités peuvent provenir de l'air incorporé lors de la mise en œuvre du compound, de l'air incorporé lors de son moulage (fermeture de la presse), voire de la vaporisation du styrène au cours du moulage. La vaporisation du styrène est cependant peu probable en raison de la pression élevée appliquée sur la matière [Cara, 2001].

### ❖ Influence du type d'additif thermoplastique sur la compensation du retrait et sur la qualité d'aspect de composites SMC et BMC conventionnels

Différents additifs anti-retrait conventionnels sont classés en **Figure I.39** en fonction de leur aptitude à compenser le retrait et à améliorer l'aspect des composites SMC et BMC.

Dans les composites SMC et BMC, les additifs anti-retrait de basse  $T_g$  générant une morphologie macroséparée co-continue au sein de la matrice (PVAc, polyester saturé) sont connus pour être plutôt de type LP [forte compensation du retrait (expansion), bonne qualité d'aspect], alors que les additifs de  $T_g$  élevée conduisant à une morphologie macroséparée discrète (PMMA, PS) sont plutôt de type LS [faible compensation du retrait (retrait positif), mauvaise qualité d'aspect]. Un retrait négatif (expansion) est obtenu lorsque le volume de vide formé est supérieur au retrait du réseau polyester (systèmes LP). Le P(MMA-co-S) devrait avoir un comportement intermédiaire entre celui du PMMA et du PS, et être par conséquent un additif de type LS dans ces composites.



**Figure I.39.** Influence du type d'additif thermoplastique sur le retrait linéique et sur la qualité d'aspect (LS ou LP) de composites SMC et BMC conventionnels (taux conventionnel de 15 à 25% d'additif dans la matrice ; polymérisation à 150°C en 2 à 3 minutes) [données MCR].

Plus une pièce composite est visible sur un produit fini, plus son aspect doit être irréprochable. Un mauvais rendu entraîne en effet une déformation des images reflétées à la surface de la pièce, ce qui peut causer une gêne esthétique pour l'utilisateur.

Dans le domaine automobile, les composites d'aspect classe A sont utilisés en tant que pièces de carrosserie. Les composites d'aspect LP (non classe A) sont plutôt utilisés dans le cas de pièces légèrement dissimulées (doublure de hayon visible uniquement lors de l'ouverture du coffre par exemple). Enfin, les composites d'aspect LS sont utilisés en tant que pièces cachées (plancher, carter...), souvent plus exigeantes en termes de propriétés mécaniques mais beaucoup moins en termes d'aspect (pièces semi-structurelles).

L'influence de la nanostructuration d'un BCP sur la compensation du retrait et la qualité d'aspect de composites SMC et BMC n'a a priori encore jamais été étudiée. Il sera intéressant de découvrir où est-ce qu'un BCP nanostructurant se situe au niveau de ces propriétés par rapport aux additifs conventionnels macroséparés dans la matrice UPR.

## **CHAPITRE II**

# **TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES**



## II. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

<b>II.1.</b>	<b>Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)</b>	<b>104</b>
<b>II.2.</b>	<b>Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)</b>	<b>104</b>
<b>II.3.</b>	<b>Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)</b>	<b>105</b>
<b>II.4.</b>	<b>Rhéologie</b>	<b>105</b>
<b>II.5.</b>	<b>Mesure du point de gel par la méthode du tube renversé</b>	<b>107</b>
<b>II.6.</b>	<b>Microscopie électronique à transmission (TEM)</b>	<b>107</b>
<b>II.7.</b>	<b>Analyse thermomécanique dynamique (DMTA)</b>	<b>108</b>
<b>II.8.</b>	<b>Mesure du retrait</b>	<b>109</b>
II.8.1.	<i>Introduction</i>	109
II.8.2.	<i>Mesure du retrait linéique</i>	109
II.8.3.	<i>Mesure du retrait volumique</i>	110
<b>II.9.</b>	<b>Caractérisation mécanique</b>	<b>111</b>
II.9.1.	<i>Préparation des échantillons</i>	111
II.9.2.	<i>Flexion statique</i>	112
II.9.3.	<i>Choc Charpy</i>	114
<b>II.10.</b>	<b>Caractérisation de la qualité d'aspect</b>	<b>115</b>
<b>II.11.</b>	<b>Mesure des émissions par chromatographie en phase gazeuse headspace couplée spectrométrie de masse</b>	<b>115</b>

---

Les différentes techniques de caractérisation utilisées dans cette thèse sont exposées dans ce chapitre. Différents constituants de la matrice des composites (résine, additifs thermoplastiques...) sont analysés par RMN  $^1\text{H}$ , SEC et DSC. Le comportement rhéologique des systèmes réactifs est étudié en géométrie plan-plan. Leur réactivité est optimisée par DSC et par mesure du point de gel (méthode du tube renversé). Le retrait linéique des matériaux polymérisés sous forme de plaques est déterminé par mesure dimensionnelle. Le retrait volumique de quelques matrices est également mesuré à l'aide d'un pycnomètre. La morphologie des matériaux est caractérisée par TEM. Les différentes miscibilités et/ou séparations de phase sont confirmées par DMTA, cette technique d'analyse permettant également d'évaluer la stabilité thermomécanique des systèmes. Les propriétés mécaniques sont déterminées par des essais de flexion trois points (module d'élasticité et résistance à la rupture en flexion statique) et de choc Charpy (résistance au choc). La qualité d'aspect (tendu de surface) de quelques composites est examinée de manière visuelle, leurs émissions étant analysées par chromatographie en phase gazeuse headspace couplée spectrométrie de masse.

## II.1. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)

La technique spectroscopique RMN  $^1\text{H}$  est utilisée dans cette étude pour préciser la composition chimique de certains constituants des matrices étudiées : la résine polyester insaturé, les additifs anti-retrait conventionnels éventuellement modifiés [PVAc et P(MMA-co-S)], ainsi que l'agent mouillant et dispersant.

Ces expériences sont réalisées à 25°C en solution dans le  $\text{CDCl}_3$  avec un appareil Bruker 400 MHz.

La RMN du proton est également utilisée par la société Arkema pour vérifier la composition des copolymères à blocs.

## II.2. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) est utilisée dans cette étude pour compléter l'analyse structurale des constituants des matrices.

Une ligne SEC constituée de trois colonnes en série de granulométries fixes (50, 100 et 150 Å) est utilisée pour caractériser les composés de petites masses molaires ( $\overline{M}_n < 30\,000$  g/mol). Les composés de grandes masses molaires ( $\overline{M}_n > 30\,000$  g/mol) sont caractérisés à l'aide d'une ligne SEC composée de trois colonnes à gradient.

Des solutions de polymères concentrées à 5 g.L<sup>-1</sup> dans le THF sont analysées à 22°C à un débit de 1 mL/min. Les valeurs des masses molaires moyennes en nombre ( $\overline{M}_n$ ) et des indices de polymolécularité ( $I_p$ ) obtenues sont issues de l'analyse du détecteur réfractométrique combinée à une calibration réalisée à l'aide d'échantillons étalons de polystyrène.

La SEC en équivalent PS dans le THF est également utilisée par la société Arkema pour analyser les copolymères à blocs, les blocs PBA et les BCP entiers étant caractérisés.

### Masses molaires moyennes absolues des BCP

La connaissance des masses molaires moyennes en équivalent PS du bloc PBA et du BCP entier ne permet pas de remonter à celle du deuxième bloc. Il est donc préférable de calculer la masse molaire moyenne absolue de chacun des blocs.

Le volume hydrodynamique  $V_h$  d'une pelote de polymère étant proportionnel à  $[\eta]M$  (produit de la viscosité intrinsèque par la masse molaire de la chaîne), il vient en utilisant la loi de Mark-Houwink  $[\eta] = KM^a$  (avec K et a paramètres de Mark-Houwink) :

$$V_h \propto KM^{a+1} \quad \text{Equation II.1}$$

Le **Tableau II.1** montre que les paramètres de Mark-Houwink du polystyrène et du poly(acrylate de butyle) dans le THF à 25°C sont assez proches. On trouve en moyenne :

$$\begin{aligned} K_{PS} &= 11,4 \cdot 10^{-5} \text{ dL.g}^{-1} & a_{PS} &= 0,721 \\ K_{PBA} &= 10,5 \cdot 10^{-5} \text{ dL.g}^{-1} & a_{PBA} &= 0,726 \end{aligned}$$

Polymère	$K \cdot 10^5 \text{ (dL.g}^{-1}\text{)}$	$a$	Référence
PS	11,1	0,725	[Sparatorico <i>et al.</i> , 1973]
PS	11,7	0,717	[Kolinsky <i>et al.</i> , 1974]
PnBA	11,8	0,716	[Schmitt, 1999]
PnBA	9,27	0,737	[Chauvin <i>et al.</i> , 2002]

**Tableau II.1.** Paramètres de Mark-Houwink du polystyrène et du poly(acrylate de butyle) dans le THF à 25°C.

Nous pouvons donc considérer que la masse molaire moyenne en équivalent PS du bloc PBA correspond à sa masse molaire moyenne absolue, l'erreur sur cette dernière (en égalant les volumes hydrodynamiques) n'étant que de 1% à 2%.

La masse molaire moyenne absolue du deuxième bloc P(BA-co-DMA) ou P(MMA-co-DMA) est ensuite calculée via la masse molaire du bloc PBA et la composition du BCP (déterminée par RMN  $^1\text{H}$ ).

### II.3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage est utilisée dans ce travail pour mesurer les températures de transitions vitreuses ( $T_g$ ) de quelques composés. La DSC est également utilisée pour estimer la réactivité des systèmes UPR + add. et définir ainsi leur cycle de polymérisation. Les taux de conversion des différents systèmes polymérisés sont aussi estimés par DSC.

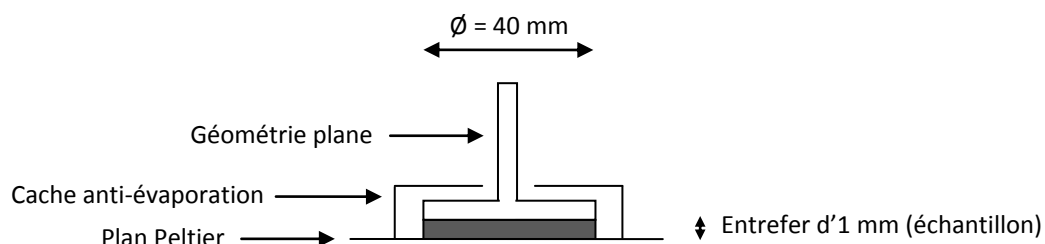
Les expériences sont réalisées dans des capsules hermétiques en aluminium à l'aide d'un appareil TA Instruments Q10. Les transitions thermiques et les taux de conversion sont caractérisés à 10°C/min. Le cycle de polymérisation des systèmes réactifs UPR + add. est défini à l'aide d'isothermes à différentes températures. Les systèmes réactifs sont placés sous atmosphère inerte (Argon) à l'intérieur de la capsule hermétique afin de s'affranchir de l'inhibition de la polymérisation par l'oxygène de l'air.

### II.4. Rhéologie

La rhéologie des résines UP, des solutions add./St, des mélanges réactifs UPR + add. et de leurs homologues chargés (pâtes), est étudiée avec un appareil TA Instruments AR1000 en géométrie plan-plan (**Figure II.1**). Cet appareil à contrainte imposée est équipé d'un plan Peltier permettant des mesures de 5°C à 120°C et d'une géométrie plane de 40 mm de diamètre. Il permet la mesure de couples relativement faibles de 0,2 à 10 000  $\mu\text{N.m}$ .

Différents mélanges réactifs à base de résine UP sont étudiés en fonction du type d'additif thermoplastique incorporé : systèmes UPR + add. monophasés, biphasés macroséparés, biphasés nanostructurés, ainsi que leurs homologues chargés [suspensions concentrées à 65% de charges  $\text{CaCO}_3$  (43% en volume)].





**Figure II.1.** Représentation schématique de l'analyse rhéologique en géométrie plan-plan des systèmes réactifs (■).

### ❖ Mise en place de l'échantillon

L'échantillon est déposé sur le plan Peltier, l'abaissement de la géométrie à un entrefer de  $1 \text{ mm}$  lui donnant sa forme finale. Les systèmes réactifs à composante élastique élevée ne relaxent pas immédiatement suite à leur mise en place sur le rhéomètre. La stabilité du système est alors attendue avant le début de chaque expérience (5 à 10 minutes pour les systèmes additivés de BCP les plus visqueux, 1 heure pour la pâte mûrie par la magnésie).

### ❖ Isolation de l'échantillon

L'AR1000 est équipé d'un cache anti-évaporation en deux parties venant recouvrir la géométrie afin d'empêcher l'évaporation du styrène.

Dans le cas d'expériences relativement courtes, ce qui est le cas de la plupart des expériences réalisées (une heure maximum), l'atmosphère autour de l'échantillon est saturée par introduction de quelques gouttes de styrène dans un réservoir de la géométrie prévu à cet effet.

Dans le cas d'une expérience durant une semaine (suivi cinétique du mûrissement d'une pâte par  $\text{MgO}$ ), l'isolation du système doit être améliorée. Des morceaux d'éponge imbibés de styrène sont alors collés sous le cache, une huile de silicone étant déposée autour de ce dernier afin d'assurer une excellente isolation.

### ❖ Différentes expériences réalisées

- Expériences en écoulement : mesure de la viscosité  $\eta$  en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  à  $25^\circ\text{C}$ .
- Expériences en mode oscillatoire : mesure de la viscosité complexe  $\eta^*$ , du module complexe de cisaillement  $G^*$ , de sa composante élastique  $G'$  et de sa composante visqueuse  $G''$ , en fonction de la température ou en fonction du temps à  $25^\circ\text{C}$  ( $|\eta^*| = |G^*|/\omega$ , donc à  $1 \text{ rd/s}$   $|\eta^*| = |G^*|$ ).  
Des rampes de  $10^\circ\text{C}$  à  $100^\circ\text{C}$  sont réalisées à une vitesse de chauffe de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  et une fréquence angulaire  $\omega$  de  $1 \text{ rd/s}$  (bien que d'autres pulsations soient également testées afin de déterminer avec précision la  $T_{\text{ODT}}$  d'un système nanostructuré). L'évolution des propriétés rhéologiques au cours du temps d'une pâte mûrissant avec  $\text{MgO}$  à  $25^\circ\text{C}$  est également caractérisée en mode oscillatoire à  $1 \text{ rd/s}$ . Ces expériences en fréquence sont toutes réalisées dans le domaine élastique linéaire (les déformations utilisées vont de quelques % pour les systèmes les plus fluides à  $0,02\%$  pour les systèmes les plus visqueux).

Différents systèmes réactifs sont comparés au niveau de leur module  $|G^*|$ , la rigidité étant le critère retenu pour caractériser l'effet mûrissement. Mais un système peut également être caractérisé par l'écart entre ses composantes élastique et visqueuse représenté par le paramètre  $\tan \delta^{-1} = G'/G''$ . La température de transition ordre-désordre ( $T_{ODT}$ ) des systèmes réactifs nanostructurés est déterminée par le croisement de  $G'$  et de  $G''$  au cours des rampes en température. Elle est également déterminée sur un exemple par le croisement des courbes  $\tan \delta = f(T)$  à différentes fréquences.

## II.5. Mesure du point de gel par la méthode du tube renversé

La méthode du tube renversé est utilisée pour mesurer le point de gel de la résine UPR (40/60) à différentes températures et avec différents systèmes d'amorçage. Les points de gels déterminés à l'aide de cette méthode ont été approchés à 1 minute près.

La résine est introduite dans un tube à essai de diamètre intérieur égal à 1 cm. Le tube est alors plongé dans un bain d'huile à la température considérée (la totalité de la résine est immergée). Lorsque le tube est retourné et que le système est immobile (pendant une dizaine de secondes), le temps mesuré à partir de l'immersion dans l'huile est désigné temps de gel.

Néanmoins, retourner fréquemment le système retarde de façon conséquente le point de gel (perturbation de la macrogélification et/ou refroidissement du système). L'expérience est donc répétée plusieurs fois jusqu'à la détermination du point de gel à 1 minute près avec une seule manipulation du tube.

## II.6. Microscopie électronique à transmission (TEM)

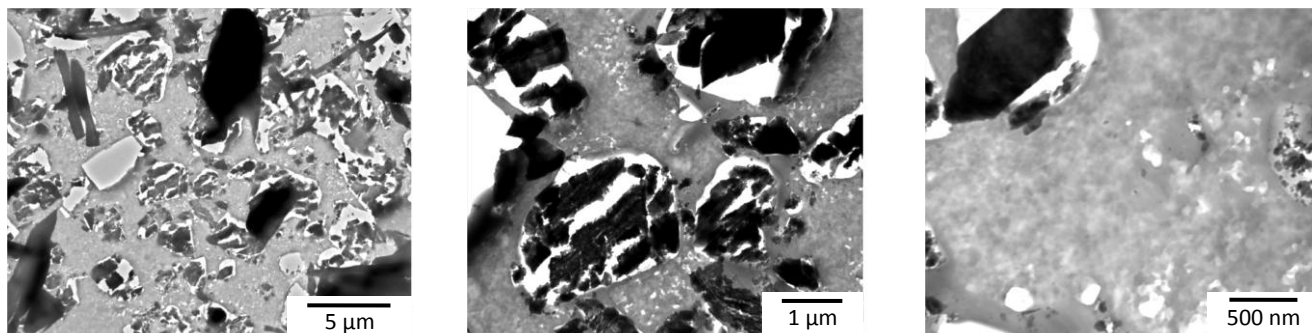
La morphologie de matrices UPR + add., d'une matrice chargée et de composites BMC est observée à l'aide d'un microscope électronique à transmission JEOL 1200 EX sous une tension d'accélération de 80 kV.

L'élaboration des coupes ultra-fines est réalisée à température ambiante à l'aide d'un ultramicrotome. Les blocs de matériaux à analyser sont tout d'abord taillés en forme pyramidale à l'aide d'une lame de rasoir, puis surfacés avec un couteau en verre (coupes semi-fines d'épaisseur 1  $\mu\text{m}$ ). Des coupes ultra-fines de 60 nm d'épaisseur ( $0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$  de surface environ) sont ensuite réalisées à l'aide d'un couteau en diamant. Ces coupes sont alors déposées sur une grille de cuivre ou de nickel recouverte d'un film Formvar® pour empêcher leur destruction par le faisceau d'électrons au cours de l'observation. Les coupes n'ont pas été contrastées par un marquage particulier.

La découpe des matrices au couteau en diamant est assez aisée et conduit à des coupes ultra-fines de qualité. La découpe d'échantillons BMC chargés et renforcés par des fibres de verre est en revanche plus compliquée. Les clichés TEM d'un composite à matrice nanostructurée sont présentés en **Figure II.2**.

Les coupes ultra-fines de particules primaires de charges ( $\varnothing \approx 3 \mu\text{m}$ ) apparaissent altérées et décollées de la matrice. Les morceaux de charges peuvent rester à leur emplacement d'origine ou venir polluer le reste de la coupe. Il est cependant possible d'observer la morphologie de la matrice au voisinage de l'interface charges / matrice, la matrice ne semblant pas altérée à ce niveau.

Les fibres de verre ( $\varnothing = 14 \mu\text{m}$ ) ne purent être découpées par le couteau en diamant. La morphologie de la matrice au voisinage de l'interface fibres / matrice ne put malheureusement pas être observée (la matrice étant extrêmement altérée à ce niveau, cette interface ne put être identifiée lors des observations).



**Figure II.2.** Clichés TEM d'un composite BMC nanostructuré [BMC + 20%  $\text{A}^{21}(\text{MD}_{31})_2^{11}$ ].

Un fin polissage ( finition à l'aide d'une pâte de diamant de granulométrie  $1 \mu\text{m}$ ) a permis à Oldenbo d'observer la morphologie d'un composite SMC en microscopie électronique à balayage (SEM) tout en préservant les interfaces charges / matrice et fibres de verre / matrice [Oldenbo *et al.*, 2003]. Guillon a observé par SEM la morphologie de matrices chargées après un surfaçage au couteau diamant, l'interface charges / matrice étant également préservée dans ce cas [Guillon, 1994]. Cependant la microscopie électronique à balayage ne permet pas d'observer des systèmes nanostructurés suffisamment contrastés. Il aurait pu être intéressant d'associer ce fin polissage ou ce surfaçage au couteau diamant à une technique de microscopie AFM, ce qui aurait peut-être pu permettre l'observation d'interfaces intactes ainsi que la nanostructuration au voisinage.

## II.7. Analyse thermomécanique dynamique (DMTA)

L'analyse thermomécanique dynamique est utilisée dans ce travail afin de confirmer les différentes miscibilités et/ou séparations de phase au sein des matériaux polymérisés (mises en évidence par microscopie TEM), en observant les relaxations  $\alpha$  associées aux transitions vitreuses des différentes phases en présence. Cette technique permet également de caractériser la stabilité thermomécanique des matériaux.

Les expériences sont réalisées à l'aide d'un rhéomètre ARES en mode torsion rectangulaire. Cet appareil permet la réalisation d'expériences de  $-150^\circ\text{C}$  à  $400^\circ\text{C}$ . Un capteur adapté aux couples situés entre 2 et 2000 mN.m est utilisé. Des échantillons parallélépipédiques de dimensions  $45 \times 6 \times 3 \text{ mm}^3$  sont étudiés. La distance entre les mors est fixée à 30 mm. Les échantillons sont soumis à des rampes en température de  $-150^\circ\text{C}$  à  $250^\circ\text{C}$ , à  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  et à une fréquence de 1 Hz, dans le domaine élastique linéaire (déformation de 0,1% pour les matrices et 0,03% pour les composites BMC). L'évolution avec la température du module de conservation  $G'$  et du facteur de perte  $\tan \delta = G''/G'$  est considérée. Les températures des différentes relaxations sont associées aux valeurs maximales locales du facteur de perte.

## II.8. Mesure du retrait

Le retrait linéique des différents matériaux étudiés (matrices, matrices chargées et composites BMC) est déterminé par mesure dimensionnelle. Le retrait volumique de quelques matrices est également déterminé par mesure de la densité des systèmes réactifs et polymérisés.

### II.8.1. Introduction

Le retrait linéique  $r_l$  et le retrait volumique  $r_v$  des matériaux sont définis de la manière suivante :

$$r_l = \frac{L_0 - L}{L_0} \quad \text{Equation II.2}$$

$$r_v = \frac{V_0 - V}{V_0} \quad \text{Equation II.3}$$

avec respectivement  $L_0$  et  $V_0$  longueur et volume des systèmes réactifs à température ambiante,  $L$  et  $V$  longueur et volume des matériaux polymérisés à température ambiante.

Les retraits linéique et volumique peuvent être reliés de la façon suivante :

$$r_v = 1 - (1 - r_l)^3 \Leftrightarrow r_l = 1 - (1 - r_v)^{1/3} \quad \text{Equations II.4}$$

Cependant, une telle écriture suppose que le retrait linéique ait été le même dans chaque direction de l'espace, ce qui n'est possible que dans le cas d'un retrait isotrope et d'un point de gel obtenu à 0% de taux de conversion (ce qui est impossible). En effet, avant le point de gel, le système réactif remplit généralement le fond du moule. Les résines UP ayant un point de gel à taux de conversion relativement faible ( $\approx 10\%$ ), l'équivalence devrait néanmoins être proche d'être vérifiée.

### II.8.2. Mesure du retrait linéique

Le retrait linéique des composites BMC étant très faible (-0,1% à 0,2%), il est mesuré avec une grande précision. La gamme de retrait des matrices UPR + add. est beaucoup plus large, le retrait pouvant varier de 0% à 3%. Les matrices et les matrices chargées sont moulées à l'aide d'un moule en PTFE hermétique, leurs systèmes réactifs étant trop fluides à chaud pour être moulés par compression comme les composites BMC. La mesure du retrait des matrices et des matrices chargées est moins précise avec ce procédé de moulage.

#### ❖ Composites BMC

Les composites BMC sont moulés par compression à l'aide d'un moule métallique décrit en **Figure IV.9**. En introduisant la largeur précise du moule à 22°C dans l'équation II.2, il vient :

$$r_l = \frac{120,15 - l}{120,15} \quad \text{Equation II.5}$$

avec  $l$  la largeur des plaques à température ambiante en mm.

La largeur  $l$  des plaques BMC est mesurée à 22°C à l'aide d'un pied à coulisse à 0,01 mm près, toujours du même côté et à 1 cm du bord. Une moyenne des retraits linéiques mesurés sur cinq plaques est donnée pour chaque système BMC étudié.

#### ❖ Matrices UPR + add. et matrices chargées

Les matrices UPR + add. et les matrices chargées sont mises en œuvre à l'aide d'un moule en PTFE hermétique (décrit en **Figure IV.4**) doté d'une cavité moulante de dimensions  $L_0 \times L_0 \times h_0 = 170 \times 170 \times 3 \text{ mm}^3$ .

Pour chaque plaque de dimensions  $L \times L \times h$ , le retrait linéique  $(L_0 - L)/L_0$  est mesuré à trois endroits différents dans un sens et perpendiculairement.

Les plaques moulées à l'aide d'un tel procédé ne disposent pas de bords bien lisses comme les plaques composites moulées par compression. La précision des mesures étant assez faible (0,5 mm environ), les mesures sont réalisées au réglet. Une moyenne des six retraits linéiques mesurés sur chaque plaque est donnée pour chaque système étudié (une seule plaque est moulée par système).

Aucune expansion ne put être mise en évidence à l'aide de cette méthode, en raison de la faible précision des mesures. Les meilleurs systèmes compensateurs de retrait ont donc un retrait nul, toute légère expansion éventuelle se trouvant comprise dans l'écart-type.

### II.8.3. Mesure du retrait volumique

Le retrait volumique peut être exprimé en fonction de la masse volumique du système réactif et de celle du matériau polymérisé (la masse étant constante au cours de la réaction) :

$$r_V = \frac{V_0 - V}{V_0} = 1 - \frac{V}{V_0} = 1 - \frac{\rho_0}{\rho} \quad \text{Equation II.6}$$

avec respectivement  $V_0$  et  $V$  les volumes de système réactif et de matériau polymérisé à température ambiante,  $\rho_0$  et  $\rho$  étant les masses volumiques des systèmes à cette température.

Le retrait volumique des matrices UPR (65/35) et UPR (40/60) est déterminé à l'aide d'un pycnomètre par mesure de la masse volumique à température ambiante des systèmes réactifs et polymérisés.

#### ❖ Mesure de la masse volumique des systèmes réactifs visqueux et des matrices

La masse volumique  $\rho$  d'un échantillon à analyser peut être exprimée de la manière suivante :

$$\rho = \frac{m}{V\rho_{eau}}\rho_{eau} = \frac{m}{m_{eau,V}}\rho_{eau} = \frac{m}{m_{eau} - m_{eau\text{ autour } V}}\rho_{eau}$$

$$\Leftrightarrow \rho = \frac{m}{m_{eau} - (m^* - m)}\rho_{eau}$$
**Equation II.7**

avec  $\rho$  et  $\rho_{eau}$  les masses volumiques de l'échantillon et de l'eau,  $m$  et  $V$  la masse et le volume de l'échantillon,  $m_{eau,V}$  la masse qu'aurait l'eau en occupant le volume  $V$  d'échantillon,  $m_{eau}$  la masse d'eau quand il n'y a que de l'eau dans le pycnomètre,  $m_{eau\text{ autour } V}$  la masse d'eau autour de l'échantillon, et enfin  $m^*$  la masse de l'ensemble (eau + échantillon).

La masse volumique de l'échantillon est mesurée à 22°C. La masse volumique de l'eau déminéralisée ( $\rho_{eau}$ ) est de 0,998 à cette température. Les échantillons analysés ainsi que l'eau doivent être exempts de bulles d'air sous peine de fausser considérablement les mesures.

Un pycnomètre d'environ 15 mL est tout d'abord rempli exclusivement d'eau afin de déterminer  $m_{eau}$ . 1 à 2 g d'échantillon à analyser sont ensuite introduits dans le pycnomètre vide, la masse d'échantillon  $m$  étant déterminée. De l'eau déminéralisée est alors ajoutée jusqu'au trait de jauge afin d'obtenir  $m^*$ .

La masse volumique de la résine visqueuse UPR (65/35), ainsi que celles des matrices UPR (65/35) et UPR (40/60) sont déterminées à l'aide de cette méthode.

#### ❖ Mesure de la masse volumique des systèmes réactifs fluides

La masse volumique des systèmes fluides peut être déterminée de façon plus simple et plus précise en remplissant le pycnomètre d'échantillon. La masse volumique de l'échantillon vaut alors  $m/V_{pyc}$ , le volume du pycnomètre  $V_{pyc}$  étant connu avec précision. Ce procédé est utilisé pour déterminer la masse volumique de la résine fluide UPR (40/60) et du styrène.

## II.9. Caractérisation mécanique

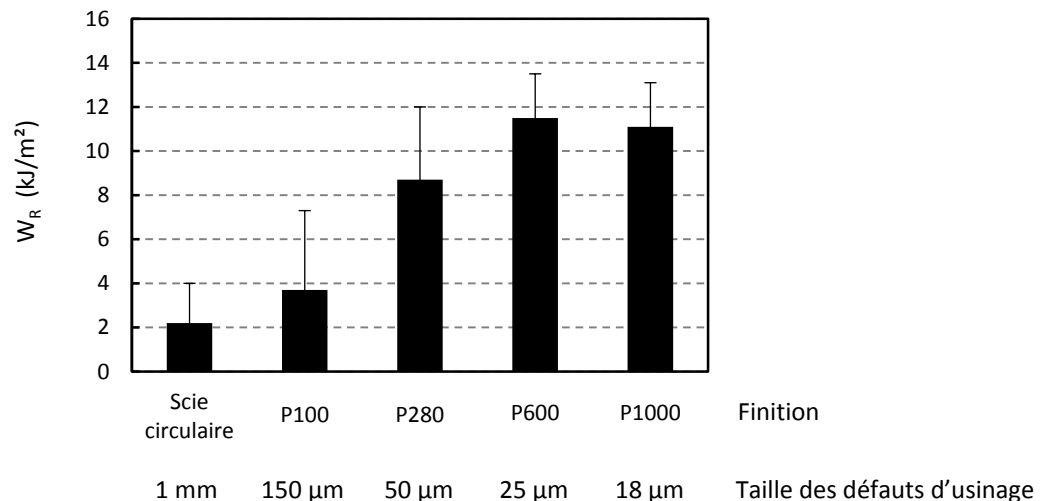
### II.9.1. Préparation des échantillons

Les plaques de matériaux étudiés (matrices, matrices chargées et composites BMC d'environ 3 mm d'épaisseur) sont découpées à l'aide d'une scie circulaire en échantillons parallélépipédiques de dimensions  $60 \times 15 \times 3 \text{ mm}^3$  pour les essais de flexion et  $60 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$  pour les essais de choc. Les plaques BMC étant rectangulaires (voir **Figure IV.9**), le fluage au cours du moulage peut conduire à une orientation privilégiée des fibres de verre dans le sens de la longueur du moule. Les éprouvettes BMC sont découpées dans le sens de la largeur des plaques, les propriétés mécaniques étant alors caractérisées dans le sens de plus faible résistance mécanique du composite.

Ces matériaux thermodurcissables à rupture fragile peuvent se trouver grandement fragilisés par les défauts d'usinage qui constituent alors des amorces de rupture. En général plus la taille du défaut surfacique est importante plus il fragilise le matériau. Les faces externes en tension et en compression des éprouvettes soumises à des essais de flexion ou de choc correspondent aux surfaces moulées des plaques et sont donc exemptes de défauts d'usinage. Cependant, les surfaces

découpées et les arêtes sont également contraintes et nécessitent par conséquent d'être polies afin de réduire voire d'éradiquer l'effet des défauts d'usinage sur la rupture des éprouvettes.

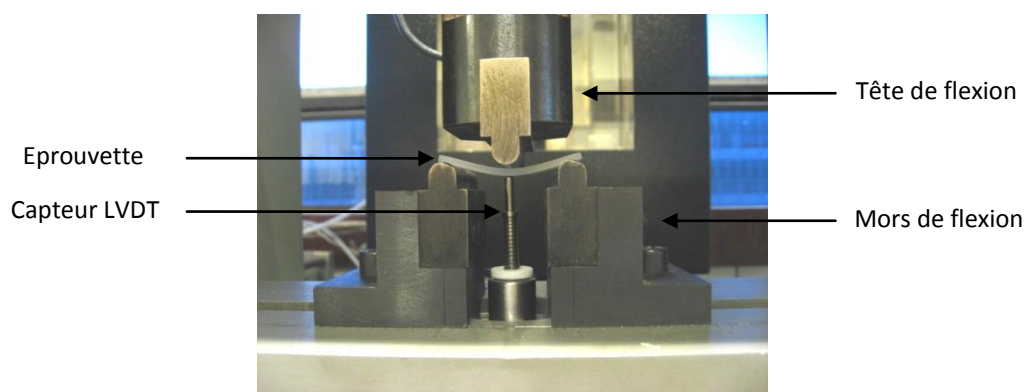
Les surfaces découpées et les arêtes des éprouvettes sont ponçées manuellement sur une feuille de papier de verre de granulométrie P280. La taille des défauts diminue alors à environ 50  $\mu\text{m}$ . Le ponçage est ensuite affiné avec une feuille de papier de verre de granulométrie P600. Les défauts des surfaces découpées et des arêtes ont finalement une taille d'environ 25  $\mu\text{m}$ . D'après l'évolution de l'énergie de rupture en flexion du réseau UPR (40/60) (matrice non additivée de référence) en fonction de la finesse de ponçage (**Figure II.3**), la finition P600 utilisée dans cette étude semble suffisante. Il est alors probable que la rupture ne soit pas amorcée par un défaut d'usinage.



**Figure II.3.** Evolution de l'énergie de rupture en flexion ( $W_R$ ) du réseau UPR (40/60) en fonction de la finesse de ponçage des éprouvettes (surfaces découpées et arêtes).

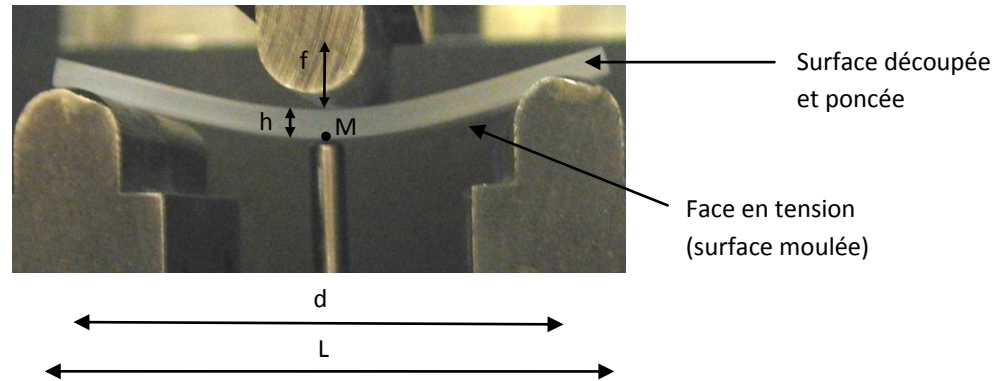
### II.9.2. Flexion statique

La mesure du module d'élasticité ( $E_f$ ) et des propriétés à la rupture (contrainte à la rupture  $\sigma_R$ , déformation à la rupture  $\epsilon_R$  et énergie de rupture  $W_R$ ) des matrices, des matrices chargées et des composites BMC est réalisée par **flexion trois points** (**Figure II.4**) à 22°C selon la norme **ISO 178**. Une machine de traction MTS 2/M est utilisée à une vitesse de chargement de 2 mm/min.



**Figure II.4.** Photographie d'une éprouvette au cours d'un essai de flexion trois points.

Les dimensions des éprouvettes de flexion  $L \times l \times h = 60 \times 15 \times 3 \text{ mm}^3$  sont déterminées en accord avec la norme ISO 178 en respectant un rapport  $L/h = 20$  et un rapport  $d/h = 16$ , avec  $L$  la longueur de l'éprouvette,  $l$  sa largeur,  $h$  son épaisseur et  $d$  la distance entre appuis (**Figure II.5**). Dans ces conditions on parle de flexion pure. Le module de flexion  $E_f$  est alors très proche du module de Young déterminé en traction.



**Figure II.5.** Dimensions caractéristiques d'une éprouvette au cours d'un essai de flexion trois points, avec  $L$  la longueur de l'éprouvette,  $h$  son épaisseur,  $d$  la distance entre appuis et  $f$  la flèche.

Soit  $F$  la force appliquée par la tête de flexion sur l'éprouvette à un instant  $t$  et  $f$  la flèche résultante. Considérons un élément de volume centré en  $M$  (**Figure II.5**), point situé au milieu de la portée  $d$  sur la face externe en tension. Il s'agit de la zone la plus contrainte et la plus déformée de l'éprouvette à l'instant  $t$ . La rupture est donc en général amorcée au voisinage de  $M$ .

La contrainte de flexion  $\sigma$  représente la contrainte de tension au point  $M$  et vaut :

$$\sigma = \frac{3Fd}{2lh^2} \quad \text{Equation II.8}$$

La déformation en flexion  $\varepsilon$  représente la variation relative de la longueur de l'élément de volume centré en  $M$  et vaut :

$$\varepsilon = \frac{6hf}{d^2} \quad \text{Equation II.9}$$

Ces relations définies par la norme ISO 178 ne sont totalement exactes qu'en cas de comportement contrainte-déformation linéaire, c'est-à-dire en général aux petites déformations. Elles restent relativement précises jusqu'à la rupture dans cette étude, étant donné la fragilité des matériaux étudiés. Le module de flexion  $E_f$  mesuré entre 0,05% et 0,25% de déformation, est défini de la manière suivante :

$$E_f = \frac{\sigma(\varepsilon_2) - \sigma(\varepsilon_1)}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad \text{Equation II.10}$$

Un capteur LVDT (Linear Variable Differential Transformer) est utilisé pour déterminer avec précision le module de flexion via une mesure précise de la flèche.



L'énergie de rupture rapportée à la section transversale de l'échantillon  $W_R$  est définie par :

$$W_R = \frac{1}{lh} \int_0^{f_R} F df \quad \text{Equation II.11}$$

$$\Leftrightarrow W_R = \frac{d}{9} \int_0^{\varepsilon_R} \sigma d\varepsilon \quad \text{Equation II.12}$$

d'après l'équation II.8 et l'équation II.9 ( $d \approx 48 \text{ mm}$ ).

Les matrices UPR + add. présentent une rupture fragile, ce qui est également le cas des matrices chargées (voir **Figure VI.4**). Les valeurs de  $\sigma_R$ ,  $\varepsilon_R$  et  $W_R$  fournies correspondent donc dans ce cas aux valeurs maximales mesurées au cours de l'essai de flexion.

En ce qui concerne les composites BMC renforcés par des fibres de verre, deux ruptures peuvent être identifiées sur les courbes contrainte-déformation (**Figure VI.4**). Une première rupture est obtenue lorsque la contrainte mesurée atteint sa valeur maximale. Cette rupture coïncide avec l'apparition d'une microfissure à la surface de l'échantillon (au voisinage du point M). La contrainte diminue par la suite jusqu'à la rupture totale de l'éprouvette (deuxième rupture). Les composites BMC et SMC ne sont en général pas suffisamment performants mécaniquement pour être utilisés en tant que pièces de structure, ils sont plutôt utilisés en tant que pièces d'aspect. Leur énergie de rupture totale n'est donc pas très importante (cette dernière présentant de plus un écart-type extrêmement élevé). L'apparition d'une fissure en surface est en revanche gênante pour de telles pièces. On s'intéresse donc dans cette étude uniquement à la première rupture des composites. Les valeurs de  $\sigma_R$ ,  $\varepsilon_R$  et  $W_R$  fournies dans le cas des composites BMC correspondent à cette première rupture ( $\sigma_R$  étant la contrainte maximale mesurée au cours de l'essai).

Les valeurs fournies de  $E_f$ ,  $\sigma_R$ ,  $\varepsilon_R$  et  $W_R$  sont des valeurs moyennes déterminées à l'aide de six éprouvettes pour chaque système étudié.

### II.9.3. Choc Charpy

La résistance au choc des matrices UPR + add. est également déterminée. Des éprouvettes non entaillées de dimensions  $L \times l \times h = 60 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$  sont soumises à des essais de choc Charpy à 22°C et à une vitesse de chargement de 3 m/s. La distance entre appuis utilisée est de 40 mm. L'impact est réalisé sur la surface  $L \times l$  des échantillons, un marteau de 1J étant utilisé à cet effet.

La résistance au choc  $R_{choc}$  des échantillons est déterminée par la formule suivante :

$$R_{choc} = \frac{A}{lh} \times 100 \quad \text{Equation II.13}$$

avec  $R_{choc}$  en  $\text{kJ/m}^2$ ,  $l$  et  $h$  en mm, et  $A$  l'énergie absorbée en  $10^{-1} \text{ J}$ .

Les valeurs de résistance au choc fournies sont des valeurs moyennes déterminées à l'aide de six éprouvettes pour chaque système étudié.

## **II.10. Caractérisation de la qualité d'aspect**

Quelques systèmes BMC et SMC sont moulés sous forme de plaques composites de grandes dimensions afin de caractériser leur qualité d'aspect, c'est-à-dire leur tendu de surface. Un bon tendu ou une bonne qualité d'aspect correspond à une ondulation de très faible amplitude de la surface des pièces, n'entraînant pas de déformation des images reflétées. La caractérisation de la qualité d'aspect nécessite la réalisation d'une plaque de grande taille (significativement plus grande que la longueur d'onde de l'ondulation qui est d'environ 5 cm) dotée d'un bon état de surface (le moule utilisé doit être exempt de bosses, rayures...).

La qualité d'aspect peut être caractérisée par la technique dite Ondulo de VISUOL Technologies. Cette technique est basée sur le principe de la déflectométrie : la direction d'un rayon lumineux réfléchi sur une plaque varie en fonction du relief de cette dernière, de l'angle de courbure au point d'incidence pour être précis. L'analyse de ce rayon lumineux permet alors de remonter à une cartographie du relief de la plaque. Mais dans cette étude la qualité d'aspect est évaluée plus simplement à l'aide d'une technique visuelle. La plaque étudiée est placée perpendiculairement à une fenêtre munie de stores. Le reflet des stores dans la plaque est alors observé. Si les stores apparaissent rectilignes, l'aspect de la plaque est excellent. Dans le cas d'un moins bon aspect, des ondulations plus ou moins marquées de ces stores peuvent être observées (meilleur est l'aspect, moins les stores apparaissent déformés).

La qualité d'aspect des différents composites étudiés est notée LS (low shrink), LP (low profile) ou classe A. On rappelle que l'on a par ordre croissant de qualité d'aspect :  $LS < LP < \text{classe A}$ . Cependant, ces termes peuvent également être utilisés pour évoquer le retrait des composites, l'équivalence entre le retrait et l'aspect n'étant pas systématique.

## **II.11. Mesure des émissions par chromatographie en phase gazeuse headspace couplée spectrométrie de masse**

Les composites BMC et SMC contiennent après polymérisation des COV (composés organiques volatils), issus essentiellement du styrène et de l'amorceur, qui se volatilisent au fur et à mesure du temps. Ces émissions doivent être contrôlées pour des raisons sanitaires et de confort (certains composés peuvent être odorants). Les émissions de quelques composites BMC sont analysées dans cette étude de manière qualitative et quantitative par chromatographie en phase gazeuse headspace couplée spectrométrie de masse.

Ces analyses sont réalisées par un fournisseur de la société MCR. L'échantillon BMC à analyser est chauffé pendant 2 heures à 120°C dans un flacon fermé. Les composés volatils à la température imposée s'échappent alors dans l'espace situé au dessus de l'échantillon appelé headspace. L'headspace est ensuite injecté en chromatographie afin de séparer les différentes molécules. La nature des COV récupérés ainsi que leurs quantités (en  $\mu\text{g}$  de COV / g de composite) sont déterminées par spectrométrie de masse.



## **CHAPITRE III**

### **PRODUITS UTILISÉS**



### III. PRODUITS UTILISÉS

<b>III.1. Matrices UPR + additif thermoplastique (UPR + add.)</b>	<b>119</b>
III.1.1. <i>Résine polyester insaturé</i>	120
III.1.2. <i>Additif thermoplastique conventionnel PVAc</i>	123
III.1.3. <i>Additif thermoplastique conventionnel P(MMA-co-S)</i>	125
III.1.4. <i>Copolymères à blocs</i>	127
III.1.5. <i>Systèmes d'amorçage</i>	131
<b>III.2. Composites BMC et SMC</b>	<b>132</b>
III.2.1. <i>Formulations BMC et SMC</i>	132
III.2.2. <i>Inhibiteur</i>	135
III.2.3. <i>Démoulant</i>	135
III.2.4. <i>Charges carbonate de calcium</i>	135
III.2.5. <i>Agent mouillant et dispersant</i>	136
III.2.6. <i>Agent de mûrissement</i>	138
III.2.7. <i>Fibres de verre</i>	138

---

Les éléments conventionnels des composites BMC et SMC ont déjà été présentés d'un point de vue général au cours de l'étude bibliographique. Ce chapitre a pour but de préciser la structure des composés utilisés dans cette étude.

Les composés utilisés pour l'élaboration des matrices sont exposés dans un premier temps. Les formulations BMC et SMC utilisées sont présentées par la suite. Les éléments supplémentaires incorporés pour obtenir ces systèmes complètement formulés sont décrits pour finir.

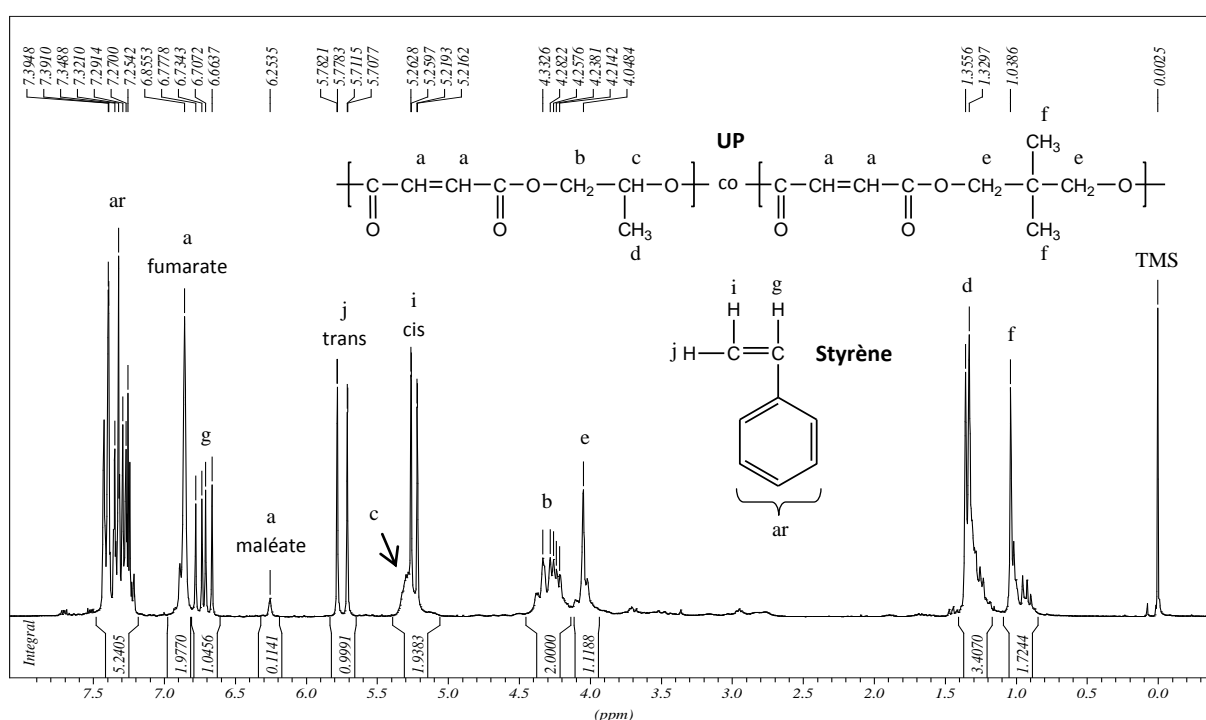
#### III.1. Matrices UPR + additif thermoplastique (UPR + add.)

Les matrices UPR + add. sont élaborées par polymérisation de mélanges constitués de résine UP et d'additif thermoplastique en présence d'un système d'amorçage. Les additifs conventionnels PVAc et P(MMA-co-S) sont utilisés dans cette étude en tant qu'additifs de référence par rapport aux copolymères à blocs. Les additifs PVAc et P(MMA-co-S) sont en général commercialisés sous forme de solutions dans le styrène, ce qui permet de réaliser rapidement des mélanges UPR + add. homogènes. Afin de faciliter l'analyse RMN  $^1\text{H}$  de la structure chimique du polyester insaturé, du PVAc et du P(MMA-co-S), le styrène a été évaporé sous vide pendant trois jours à 90°C. La résine UP et la solution de PVAc sont également analysées, un monomère additionnel (autre que le styrène) ayant pu être incorporé à ces solutions commerciales.

### III.1.1. Résine polyester insaturé

La résine polyester insaturé utilisée dans cette étude est la résine Palapreg P 18-03 de DSM. D'après la fiche technique, il s'agit d'une résine contenant environ 35% de styrène, le polyester étant synthétisé à partir d'anhydride maléique et d'un mélange de glycols. Cette résine commerciale notée UPR (65/35) (taux UP / taux St) permet la préparation de la résine UPR (40/60), notée UPR, utilisée pour l'élaboration de la plupart des matériaux étudiés.

L'analyse RMN  $^1\text{H}$  de la résine Palapreg P 18-03 (**Figure III.1**) montre la présence d'un polyester à insaturations essentiellement fumarate dissous dans du styrène. Le polyester pourrait être un copolymère statistique constitué de motifs fumarate / propylène glycol et fumarate / néopentyle glycol. La résine UP commerciale est donc une résine pure maléique **UPR (65/35) AM/PG/NPG**.



**Figure III.1.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  de la résine UPR (65/35) [400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C].

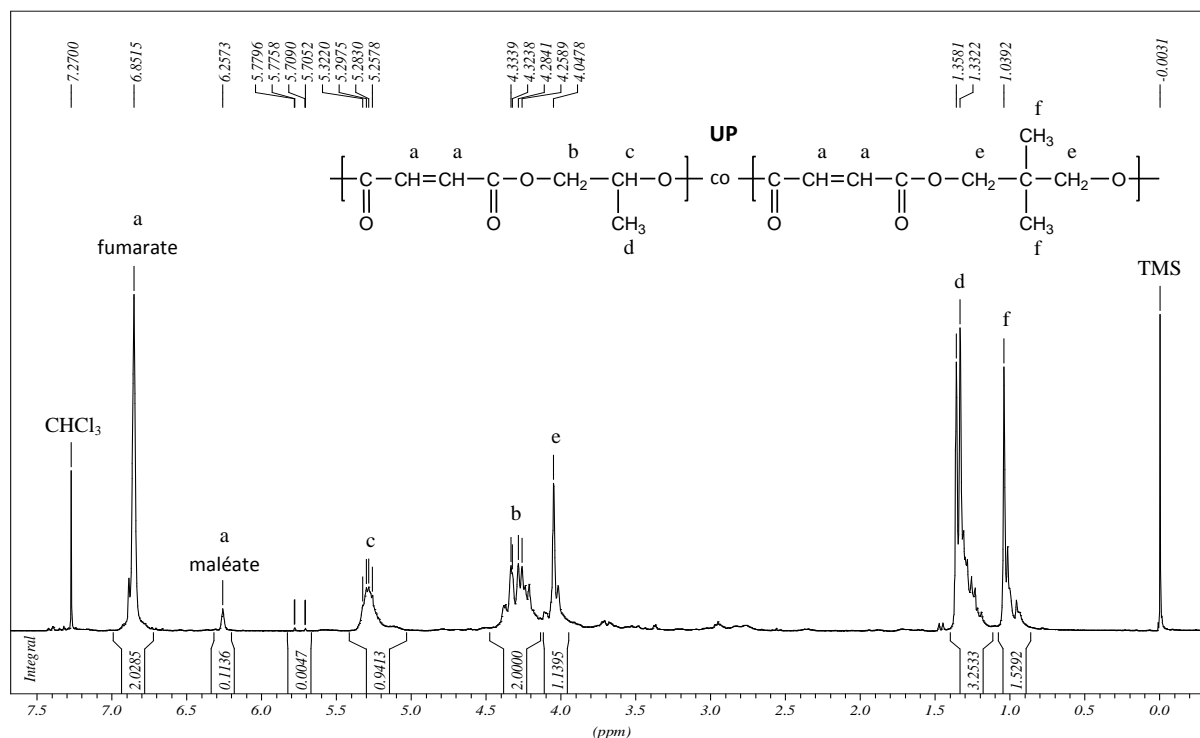
Le taux de styrène de cette résine commerciale a été vérifié par gravimétrie. La composition de la résine est exposée ci-dessous (**Tableau III.1**).

Référence	Taux polyester insaturé <sup>1</sup> (% mass.)	Taux styrène <sup>1</sup> (% mass.)	Taux eau <sup>2</sup> (% mass.)	d <sup>3</sup>
<b>UPR (65/35)</b> Palapreg P 18-03 (DSM)	65	35	0,1	1,12

<sup>1</sup> gravimétrie <sup>2</sup> donnée fournisseur <sup>3</sup> densité à 22°C

**Tableau III.1.** Composition de la résine UPR (65/35).

L'extrait sec polyester insaturé, analysé par RMN  $^1\text{H}$  en **Figure III.2**, se comporte à température ambiante comme un liquide de très forte viscosité ( $T_g$  légèrement inférieure à  $25^\circ\text{C}$ ). Les protons des groupes carboxyle (10,5 à 12,5 ppm) et alcool (0,7 à 5,5 ppm) en fins de chaînes polyester n'ont pas pu être mis en évidence.



La structure chimique du polyester insaturé est détaillée en **Tableau III.2**. Ce polyester insaturé est constitué d'environ 80% de motifs fumarate / propylène glycol et 20% de motifs fumarate / néopentyle glycol. En réalité, le polyester insaturé présente quelques ramifications en raison de la réaction d'Ordelt, qui fait partie avec la réaction d'isomérisation de réactions secondaires ayant lieu au cours de sa synthèse.

#### Réaction d'isomérisation

La synthèse des polyesters insaturés est souvent réalisée à partir d'anhydride maléique. Le groupe maléate (configuration cis) du monoester formé initialement est isomérisé en groupe fumarate (configuration trans) avant la réaction de polycondensation. Cette réaction secondaire est importante car les doubles liaisons fumarate sont plus réactives que les doubles liaisons maléate. Un taux d'isomérisation de 95% est trouvé pour le polyester étudié.

$$\text{Taux d'isomérisation : } \frac{C = C \text{ fumarate}}{C = C \text{ fumarate} + C = C \text{ maléate}}$$

Equation III.1

#### Réaction d'Ordelt



La réaction d'Ordelt est une réaction de saturation des doubles liaisons C=C par un groupe glycol pouvant polymériser par la suite, conférant au prépolymère une structure branchée. Un taux d'Ordelt de 9% a été calculé de la manière suivante, en considérant que chaque branchement était terminé par un groupe glycol [Yang *et al.*, 1997A] :

Taux d'Ordelt :

$$\frac{C = C \text{ saturées}}{C = C + C = C \text{ saturées}} = \frac{[\text{Glycol} - (\text{fumarate} + \text{maléate})]/2}{\text{fumarate} + \text{maléate} + [\text{Glycol} - (\text{fumarate} + \text{maléate})]/2} \quad \text{Equation III.2}$$

Structure chimique possible du polyester insaturé						
<div><math display="block">\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{CH} = \text{CH} - \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{O} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{O} \right] \text{co} \left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{CH} = \text{CH} - \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{O} - \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{O} \right]</math></div>						
$\overline{M}_n^1 = 3\,300 \text{ g/mol} \quad (I_p^1 = 3,8)$						
Référence	Composition du polyester insaturé <sup>2</sup> (% mol.)		Taux d'isomérisation <sup>2</sup> (% mol.)	Taux d'Ordelt <sup>2</sup> (% mol.)	$\overline{n}_1^3$	$I_{\text{COOH}}^4$ (mg KOH/g)
	Fumarate / Propylène glycol	Fumarate / Néopentyle glycol				
Polyester insaturé (extrait sec de l'UPR Palapreg P 18-03, DSM)	79	21	95	9	18 (20*0,91)	25
						$\rightarrow \overline{f_{\text{COOH}}}^5 = 1,5$

<sup>1</sup> SEC, équivalent PS <sup>2</sup> RMN <sup>1</sup>H <sup>3</sup> nombre moyen d'insaturations par molécule (compte tenu du taux d'Ordelt)

<sup>4</sup> indice d'acide (donnée fournisseur) <sup>5</sup> fonctionnalité moyenne en groupes carboxyle

**Tableau III.2.** Structure chimique du polyester insaturé (polyester de type AM/PG/NPG).

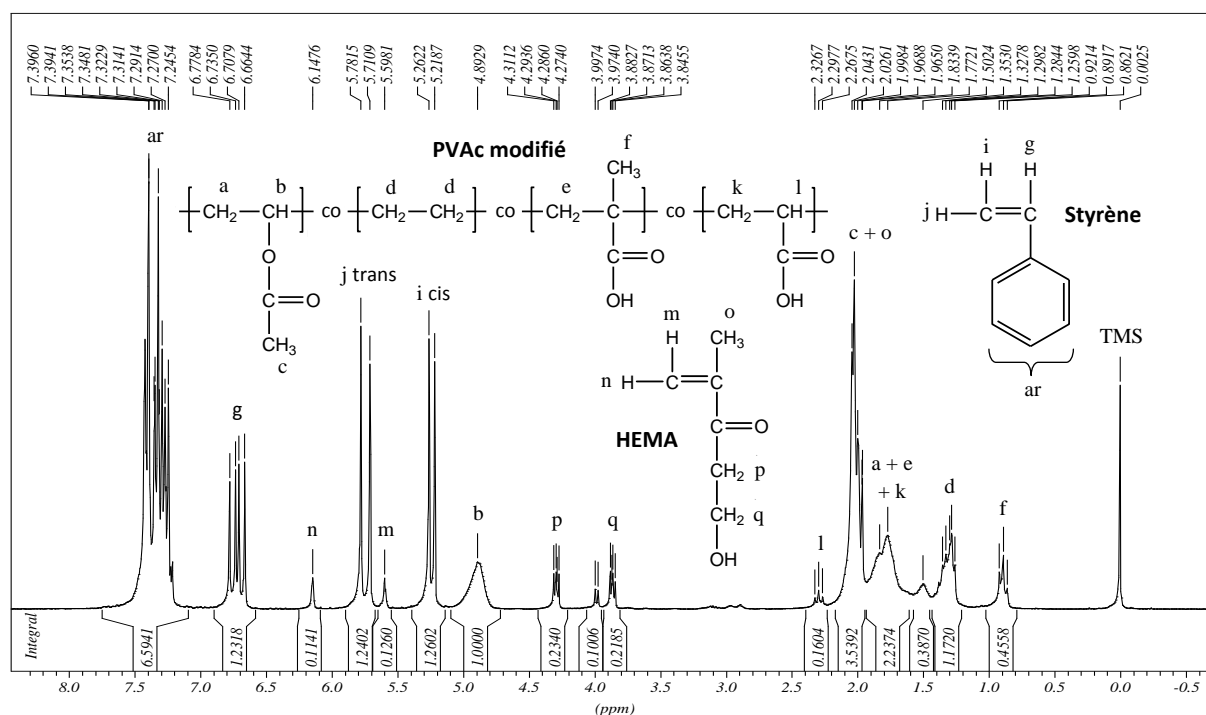
L'indice d'acide ( $I_{\text{COOH}}$ ) du polyester correspond à la masse de KOH (en mg) nécessaire pour neutraliser l'acidité d'1g de polyester. La masse molaire moyenne du polyester en équivalent PS et son indice d'acide conduisent à une fonctionnalité moyenne en groupes carboxyle ( $\overline{f_{\text{COOH}}}$ ) de 1,5 (il ne s'agit que d'une valeur approchée car on ne connaît pas la masse molaire moyenne absolue du polyester). Les branchements générés par la réaction d'Ordelt sont en général terminés par un groupe hydroxyle [Yang *et al.*, 1997A], les fins de chaînes principales étant constituées d'un groupe hydroxyle ou carboxyle. Les groupes carboxyle réagissent par réaction acide-base avec la magnésie (MgO) au cours du mûrissement des compounds SMC.

Les résines UP à base de néopentyle glycol seraient plus chères que les résines à base de propylène glycol et auraient avant polymérisation une moins bonne affinité avec le styrène. Ces résines auraient en revanche après polymérisation une meilleure résistance chimique, ainsi qu'une meilleure résistance aux UV et à l'hydrolyse [Zaske *et al.*, 1998].

### III.1.2. Additif thermoplastique conventionnel PVAc

Une solution de PVAc fournie par Cray Valley sous la marque Norsolook® A 72084 est utilisée dans ce travail. Il s'agit d'un additif mûrissant en présence de magnésie. Des motifs possédant des groupes carboxyle ont donc certainement été incorporés au squelette PVAc.

L'analyse RMN  $^1\text{H}$  de la solution de PVAc (**Figure III.3**) montre la présence d'un polymère à dominante PVAc (PVAc modifié) dissous dans un mélange de styrène et de méthacrylate d'hydroxyéthyle (HEMA). Il pourrait s'agir d'un copolymère statistique constitué de motifs acétate de vinyle, éthylène, acide méthacrylique et acide acrylique.



**Figure III.3.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  de la solution de PVAc [400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C].

Cette analyse RMN  $^1\text{H}$  permet de déterminer la composition de la solution de PVAc, la teneur globale en volatils étant mesurée par gravimétrie (**Tableau III.3**).

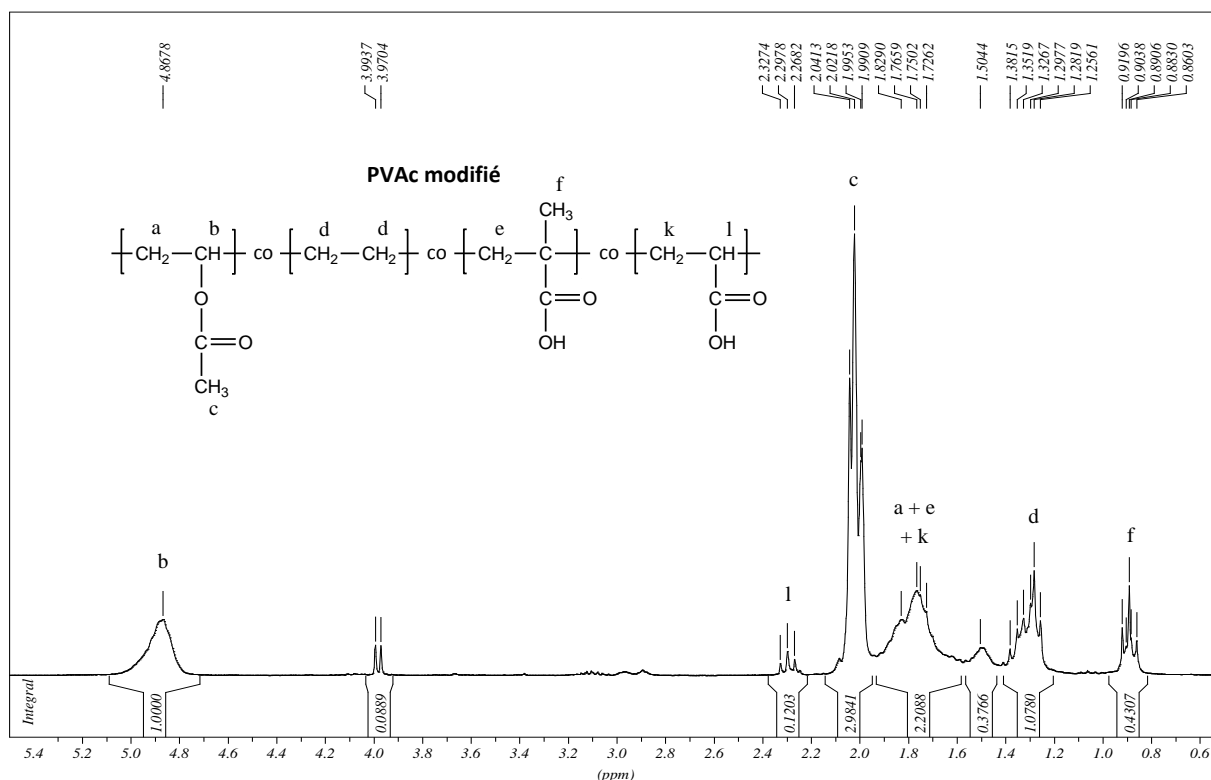
Référence	Taux PVAc <sup>1,2</sup> (% mass.)	Taux styrène <sup>1</sup> (% mass.)	Taux HEMA <sup>1</sup> (% mass.)	Taux volatils <sup>2</sup> (% mass.)	Taux eau <sup>3</sup> (% mass.)	d <sup>4</sup>
<b>Solution de PVAc</b> Norsolook® A 72084 (Cray Valley)	45	50	5	55	0,1	0,95

<sup>1</sup> RMN  $^1\text{H}$  <sup>2</sup> gravimétrie <sup>3</sup> donnée fournisseur <sup>4</sup> densité à 22°C (donnée fournisseur)

**Tableau III.3.** Composition de la solution de PVAc.

En raison de la présence de solvant réactif HEMA dans la solution de PVAc, quelques motifs styrène du réseau polyester des matériaux UPR + PVAc et BMC + PVAc sont remplacés par des motifs HEMA. Cette quantité de motifs substitués est cependant négligée.

L'analyse RMN  $^1\text{H}$  de l'extrait sec PVAc est présentée en **Figure III.4**. La structure chimique proposée pour ce PVAc modifié est détaillée en **Tableau III.4**.



**Figure III.4.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  du PVAc (extrait sec de la solution de PVAc) [400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C].

Les protons des groupes carboxyle n'ont pas pu être mis en évidence par RMN  $^1\text{H}$ . La masse molaire moyenne en équivalent PS du PVAc modifié et son indice d'acide conduisent à une fonctionnalité moyenne en groupes carboxyle de 4,2 (il ne s'agit que d'une valeur approchée car on ne connaît pas la masse molaire moyenne absolue du PVAc). Les taux en motifs acide méthacrylique et acide acrylique calculés via l'analyse RMN  $^1\text{H}$  (9% et 8% mol.) sont cependant trop élevés par rapport à ce résultat (ils indiquent une fonctionnalité moyenne en groupes carboxyle de 17). Les groupes carboxyle du PVAc modifié réagissent, comme ceux du polyester, par réaction acide-base avec la magnésie ( $\text{MgO}$ ) au cours du mûrissement des compounds SMC.

L'extrait sec de la solution de PVAc pourrait par ailleurs être constitué d'un mélange de polymères plutôt que d'un seul type de copolymère. Cependant une seule distribution a pu être identifiée en chromatographie d'exclusion stérique.

Structure chimique possible du PVAc (modifié)						
$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\substack{  \\ \text{O} \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{CH}_3}}{\text{CH}} \right] \text{co} \left[ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right] \text{co} \left[ \text{CH}_2 - \underset{\substack{  \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{OH}}}{\text{C}} \right] \text{co} \left[ \text{CH}_2 - \underset{\substack{  \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{OH}}}{\text{CH}} \right]$						
$\overline{M}_n^1 = 34\,000 \text{ g/mol} \quad (I_p^1 = 3,4)$						
Référence	Composition <sup>2</sup>				$T_g^4$ ( $T_{g\text{FOX}}^5$ ) (°C)	$I_{\text{COOH}}^6$ (mg KOH/g)
	Acétate de vinyle	Ethylène	Acide méthacrylique	Acide acrylique		
<b>PVAc (modifié)</b> (extrait sec de la solution Norsolook® A 72084, Cray Valley)	65% mol. 75% mass. ( $T_g^3 = 30^\circ\text{C}$ )	18% mol. 6% mass. ( $T_g^3 = -110^\circ\text{C}$ )	9% mol. 10% mass. ( $T_g^3 = 160^\circ\text{C}$ )	8% mol. 9% mass. ( $T_g^3 = 105^\circ\text{C}$ )	25 (31)	7 $\rightarrow \overline{f_{\text{COOH}}}^7 = 4,2$

<sup>1</sup> SEC, équivalent PS <sup>2</sup> RMN <sup>1</sup>H <sup>3</sup>  $T_g$  des homopolymères correspondants (utilisées pour en déduire  $T_{g\text{FOX}}$ ) <sup>4</sup> DSC (10°C/min)

<sup>5</sup>  $T_g$  estimée par la loi de Fox <sup>6</sup> indice d'acide (donnée fournisseur) <sup>7</sup> fonctionnalité moyenne en groupes carboxyle

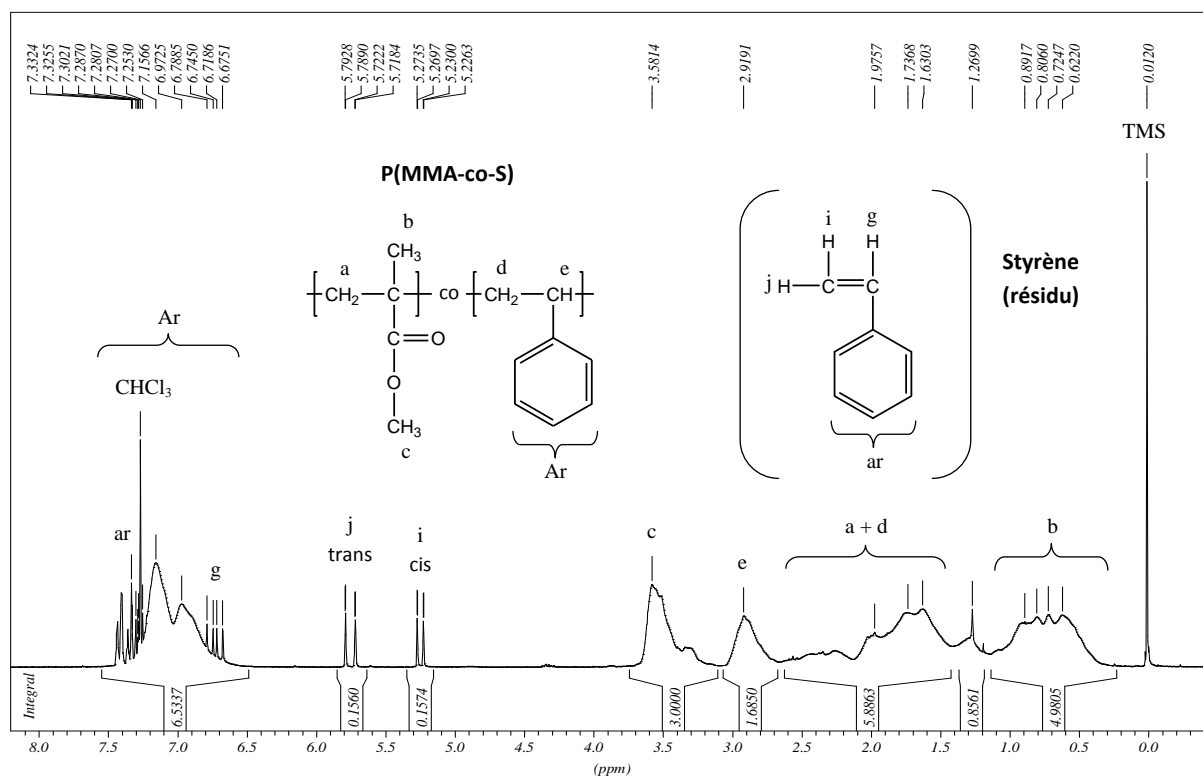
**Tableau III.4.** Structure chimique du PVAc déterminée par RMN <sup>1</sup>H et vérifiée par DSC.

### III.1.3. Additif thermoplastique conventionnel P(MMA-co-S)

Un copolymère statistique poly(méthacrylate de méthyle-co-styrène) fourni par Arkema à l'état pur sous forme de poudre, est utilisé dans cette étude. Ce polymère de marque Altuglas® BS 684 est mis en solution dans 60% de styrène par nos soins.

Cet additif était au début de cette étude uniquement disponible sous forme de solution dans le styrène. L'analyse RMN <sup>1</sup>H présentée en **Figure III.5** a donc été réalisée à partir d'un extrait sec. Cette analyse indique la présence d'environ 50% de motifs méthacrylate de méthyle (MMA) et de 50% de motifs styrène (S). Cette composition présente cependant une incertitude relativement importante de 10% (une composition moyenne a été calculée avec les intégrations des protons H<sub>b</sub>, H<sub>c</sub>, H<sub>Ar</sub> et H<sub>e</sub>). Les pics bien visibles du styrène sur le spectre RMN montrent qu'il en reste une part non négligeable dans l'extrait sec. Le styrène présentant une très forte affinité avec les motifs styrène du copolymère, il est en effet difficile de l'évaporer complètement.

La structure chimique du P(MMA-co-S) est détaillée en **Tableau III.5**. La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du copolymère, mesurée à 105°C par DSC, se situe logiquement entre celles du PMMA (120°C) et du PS (90°C). Cette DSC a été réalisée sur le polymère pur, l'extrait sec étant plastifié par le styrène résiduel.



**Figure III.5.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  du P(MMA-co-S) (extrait sec de sa solution dans le styrène) [400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C].

Structure chimique du P(MMA-co-S)			
$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{C}=\text{O}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}_3 \right] \text{co} \left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{Ar}}{\text{CH}} \right]$			
$\overline{M}_n^1 = 55\,000 \text{ g/mol}$ ( $I_p^1 = 3,1$ )			
Référence	Composition <sup>2</sup> (% mol.)		$T_g^3$ (°C)
	Méthacrylate de méthyle (MMA)	Styrène (S)	
<b>P(MMA-co-S)</b> Altuglas® BS 684, Arkema	50	50	105

<sup>1</sup> SEC, équivalent PS <sup>2</sup> RMN  $^1\text{H}$  <sup>3</sup> DSC (10°C/min)

**Tableau III.5.** Structure chimique du P(MMA-co-S).

### III.1.4. Copolymères à blocs

D'après les travaux de Serrano [Serrano *et al.*, 2008], un copolymère à blocs (BCP) composé d'un bloc poly(acrylate de butyle) (PBA) et d'un bloc riche en diméthylacrylamide (DMA) peut nanostructurer un réseau polyester par ségrégation du bloc PBA et miscibilité du bloc riche en DMA dans le réseau (voir **Figure I.30** et **Figure I.31**).

Différents BCP acryliques fournis par la société Arkema sont testés dans cette étude en tant qu'additifs potentiellement nanostructurants (motifs constitutifs présentés en **Tableau III.6**) :

- BCP diblocs de fortes viscosités à température ambiante (blocs de  $T_g$  inférieures à 25°C, comportement liquide ou caoutchoutique des BCP à cette température), de type :

**PBA-b-P(BA-co-DMA)**

- BCP diblocs solides à température ambiante (bloc statistique vitreux à 25°C), de type :

**PBA-b-P(MMA-co-DMA)**

- BCP triblocs solides à température ambiante (blocs statistiques vitreux à 25°C), de type :

**P(MMA-co-DMA)-b-PBA-b-P(MMA-co-DMA)**

Motifs monomères constitutifs des BCP	Symbole nomenclature	Structure chimique	$T_g$ homopolymère (°C)
<b>BA</b> acrylate de butyle	A	$  \begin{array}{c}  *-\text{CH}_2-\text{CH}-* \\    \\  \text{C}=\text{O} \\    \\  \text{O} \\    \\  (\text{CH}_2)_3 \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $	-45 <sup>1</sup>
<b>MMA</b> méthacrylate de méthyle	M	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  *-\text{CH}_2-\text{C}-* \\    \\  \text{C}=\text{O} \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $	120
<b>DMA</b> N,N-diméthylacrylamide	D	$  \begin{array}{c}  *-\text{CH}_2-\text{CH}-* \\    \\  \text{C}=\text{O} \\    \\  \text{N}-\text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $	120 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> DSC (10°C/min)

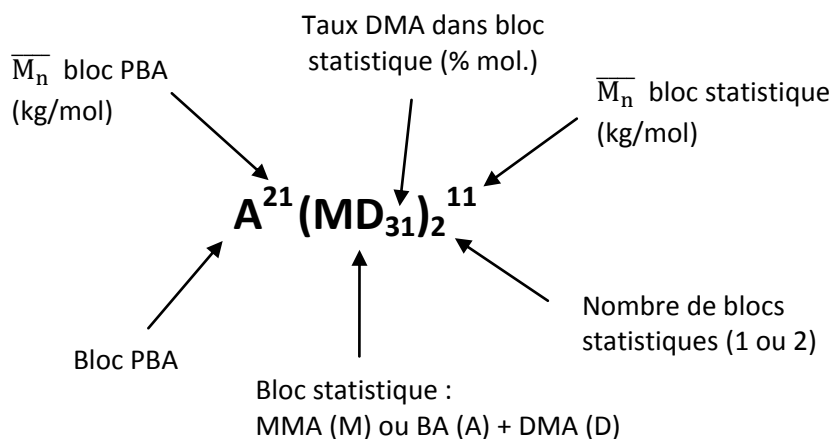
**Tableau III.6.** Motifs constitutifs des BCP.

Les homopolymères PBA, PMMA et PDMA étant solubles dans le styrène, ces BCP sont également solubles dans ce dernier.

Les BCP solides se présentent sous la forme de granulés cylindriques (d'environ 3 mm de hauteur et 2 mm de diamètre en moyenne) à l'exception du BCP commercial M22N disponible sous forme de poudre micronisée (de 300  $\mu\text{m}$  de granulométrie moyenne). Les BCP solides sont incorporés à la résine et aux formulations BMC à l'état pur ou sous forme de solutions dans le styrène.

Les BCP de fortes viscosités sont difficilement manipulables à température ambiante. Ils sont donc incorporés sous forme de solutions dans le styrène.

La nomenclature utilisée pour identifier ces BCP est présentée ci-dessous (**Figure III.6**).

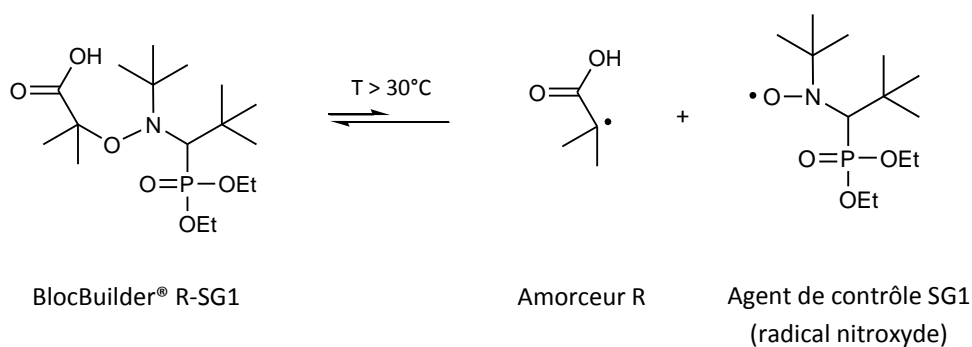


**Figure III.6.** Nomenclature utilisée pour identifier les BCP.

### ❖ Synthèse des BCP

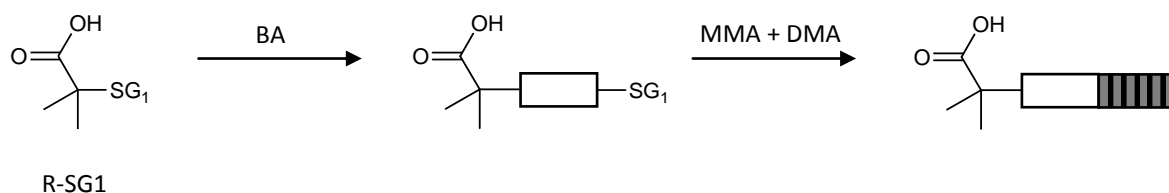
La synthèse des copolymères à blocs est réalisée par Arkema à l'échelle micropilote (batches de 5 kg) à l'exception du BCP commercial M22N qui est synthétisé à l'échelle pilote (batches de 100 kg).

Les BCP sont synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP) à l'aide d'une alcoxyamine synthétisée par Arkema sous le nom de Blocbuilder®. Cette molécule contient à la fois l'amorceur (R) et l'agent de contrôle (radical nitroxyde SG1) liés par une liaison covalente C-ON labile au-delà de 30°C. La décomposition thermique du Blocbuilder® est représentée en **Figure III.7** [Guillaneuf *et al.*, 2006].



**Figure III.7.** Décomposition thermique de l'alcoxyamine Blocbuilder® utilisée par Arkema pour la synthèse des BCP par NMP.

Le bloc PBA est tout d'abord synthétisé. La réactivité limitée de l'acrylate de butyle engendre un bloc PBA terminé SG1, ce qui permet la synthèse du bloc statistique P(MMA-co-DMA) ou P(BA-co-DMA). Une représentation schématique de cette synthèse est décrite en **Figure III.8**. Au cours de la synthèse d'un BCP tribloc, le Blocbuilder® réagit au préalable avec un acrylate difonctionnel tel que l'acrylate de butanediol. La synthèse des blocs est réalisée entre 100°C et 120°C. Une certaine quantité de toluène est en général incorporée au cours de la synthèse du bloc statistique afin de faciliter l'extraction du BCP à chaud du réacteur. Solvant et monomères résiduels sont évaporés à la fin de la synthèse.



**Figure III.8.** Synthèse d'un BCP de type P[BA-b-(MMA-co-DMA)] par NMP avec représentation schématique des motifs acrylate de butyle (□), méthacrylate de méthyle (▨) et diméthylacrylamide (▩).

Dans le cas des BCP utilisés dans cette étude, l'acrylate de butyle résiduel en fin de synthèse du bloc PBA n'est pas évaporé avant la synthèse du deuxième bloc. Par conséquent les blocs statistiques P(MMA-co-DMA) comprennent également une certaine quantité de motifs acrylate de butyle, ce qui engendre une diminution de leur température de transition vitreuse.

Ce mode de synthèse n'interdit pas la formation de copolymères contenant des blocs supplémentaires via des réactions de terminaison par combinaison. Leur quantité est cependant limitée et peut être négligée.

#### ❖ Données structurales des BCP

La structure chimique des BCP est analysée par Arkema par SEC en équivalent PS (analyse du bloc PBA et du BCP entier) et par RMN  $^1\text{H}$  (composition chimique). La masse molaire en équivalent PS du bloc PBA étant une bonne approximation de sa masse molaire absolue (voir partie II.2), cette valeur est utilisée avec la composition pour remonter à la masse molaire absolue du bloc statistique.

Les masses molaires absolues des différents blocs ainsi que différentes données sur la composition des BCP sont récapitulées dans le **Tableau III.7**. Les données principales peuvent être retrouvées dans la nomenclature utilisée pour identifier chaque BCP. Afin de mieux visualiser la structure chimique de ces BCP, une représentation schématique faisant apparaître les principales différences entre chacun de ces additifs est exposée en **Tableau III.8**.

Les BCP  $\text{A}^{14}(\text{MD}_{37})^{16}$ ,  $\text{A}^{26}(\text{MD}_{42})^{32}$  et  $\text{A}^{34}(\text{MD}_{35})_2^{46}$  se présentent sous la forme de **granulés**, le BCP  $\text{A}^{21}(\text{MD}_{31})_2^{11}$  sous forme de **poudre**. En ce qui concerne les BCP de fortes viscosités, le BCP  $\text{A}^{14}(\text{AD}_{24})^{14}$  a un comportement **liquide** à température ambiante alors que le BCP  $\text{A}^{14}(\text{AD}_{52})^{13}$  a un comportement **caoutchoutique** à cette température.



BCP	$\overline{M}_n^1$ bloc PBA (g/mol)	$I_p^1$ bloc PBA	Taux bloc PBA (% mol.)	$\overline{M}_n^1$ bloc stat. (g/mol)	Taux DMA bloc stat. (% mol.)	Taux BA <sup>2</sup> BCP (% mol.)	Taux DMA <sup>2</sup> BCP (% mol.)	$\overline{M}_n^1$ BCP (g/mol)	$I_p^3$ BCP
$A^{14}(AD_{24})^{14}$	14 000	1,4	50	14 000	24	88	12	28 000	1,5
$A^{14}(AD_{52})^{13}$	14 000	1,4	50	13 000	52	74	26	27 000	1,6
$A^{14}(MD_{37})^{16}$	14 000	1,4	41	16 000	37	41	21	30 000	2,0
$A^{26}(MD_{42})^{32}$	26 000	1,4	39	32 000	42	39	26	58 000	3,1
$A^{34}(MD_{35})_2^{46}$	34 000	1,4	23	46 000 (*2)	35	23	27	126 000	3,7
$A^{21}(MD_{31})_2^{11}$ BCP commercial M22N	21 000	1,4	43	11 000 (*2)	31	43	18	43 000	2,7

<sup>1</sup> Valeurs absolues <sup>2</sup> RMN <sup>1</sup>H <sup>3</sup> Valeurs en équivalents PS

**Tableau III.7.** Données structurales des BCP étudiés [BCP de types PBA-b-P(BA-co-DMA), PBA-b-P(MMA-co-DMA) et PBA-b-P(MMA-co-DMA)<sub>2</sub>].

BCP	Représentation schématique	
$A^{14}(AD_{24})^{14}$		<div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center;"> <div style="margin-bottom: 10px;"> <math>\overline{M}_n</math> BCP <math>\updownarrow</math> </div> <div style="margin-bottom: 10px;"> Taux DMA 2<sup>ème</sup> bloc <math>\updownarrow</math> </div> <div style="margin-bottom: 10px;"> Comonomère 2<sup>ème</sup> bloc <math>\updownarrow</math> </div> <div> Nombre de blocs (dibloc / tribloc) <math>\updownarrow</math> </div> </div>
$A^{14}(AD_{52})^{13}$		
$A^{14}(MD_{37})^{16}$		
$A^{26}(MD_{42})^{32}$		
$A^{34}(MD_{35})_2^{46}$		
$A^{21}(MD_{31})_2^{11}$ BCP commercial Nanostrength® M22N		

**Tableau III.8.** Représentation schématique des différents BCP utilisés constitués de motifs acrylate de butyle ( $\square$ ), méthacrylate de méthyle ( $\blacksquare$ ) et diméthylacrylamide ( $\blacksquare$ ) [BCP de types PBA-b-P(BA-co-DMA), PBA-b-P(MMA-co-DMA) et PBA-b-P(MMA-co-DMA)<sub>2</sub>].

Les températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) des blocs constituant les BCP sont mesurées par DSC et présentées en **Tableau III.9**. Le BCP  $A^{14}(AD_{24})^{14}$  ne présente qu'une seule  $T_g$  identifiable en DSC et n'est pas représenté dans le tableau.

L'unique  $T_g$  du BCP  $A^{14}(AD_{24})^{14}$  apparaît à  $-40^\circ\text{C}$ . Cette  $T_g$  étant relativement proche de la  $T_g$  du BCP à l'état homogène, estimée par loi de Fox à  $-36^\circ\text{C}$ , ce BCP pourrait être non structuré. En raison de la teneur élevée du bloc statistique en acrylate de butyle, le pouvoir de ségrégation  $\chi_N$  des blocs PBA et P(BA-co-DMA) pourrait effectivement être trop faible pour permettre la séparation de phase.

Deux  $T_g$  sont en revanche bien observées dans le cas des autres BCP. Ces BCP sont donc nanostructurés à température ambiante ( $T_{ODT} > 25^\circ\text{C}$ ), d'où le comportement caoutchoutique du BCP  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  à cette température.

BCP	$T_{g,1}^1$ (bloc PBA) (°C)	$T_{g,2}^1$ (bloc stat.) (°C)	Taux BA <sup>2</sup> bloc stat. (% mol.)
A <sup>14</sup> (AD <sub>52</sub> ) <sup>13</sup>	-43	19	42
A <sup>14</sup> (MD <sub>37</sub> ) <sup>16</sup>	-43	70	16
A <sup>26</sup> (MD <sub>42</sub> ) <sup>32</sup>	-44	64	19
A <sup>34</sup> (MD <sub>35</sub> ) <sub>2</sub> <sup>46</sup>	-45	80	13
A <sup>21</sup> (MD <sub>31</sub> ) <sub>2</sub> <sup>11</sup> BCP commercial M22N	-42	87	10

<sup>1</sup> DSC (10°C/min) <sup>2</sup> Calcul du taux d'acrylate de butyle dans le bloc statistique à l'aide de la loi de Fox et de  $T_{g,2}$

**Tableau III.9.** Températures de transition vitreuse des blocs constituant les BCP.

La fraction molaire en bloc PBA, la masse molaire absolue des blocs statistiques et leurs taux de DMA (**Tableau III.7**) ont été déterminés en considérant que le taux de conversion du bloc PBA était de 100%, ce qui est inexact. De l'acrylate de butyle résiduel est en réalité incorporé au bloc statistique. La  $T_g$  du bloc statistique permet de calculer sa teneur en acrylate de butyle par la loi de Fox (**Tableau III.9**).

En ce qui concerne les BCP à bloc statistique P(BA-co-DMA) : les blocs du BCP A<sup>14</sup>(AD<sub>24</sub>)<sup>14</sup> étant a priori miscibles, le taux de BA dans le bloc statistique n'a pu être vérifié ; pour le BCP A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> un taux légèrement inférieur au taux considéré fut trouvé (42% mol. contre 48% mol.). La quantité d'acrylate de butyle résiduel en fin de synthèse du bloc PBA a donc dû être prise en compte lors de la synthèse du bloc statistique.

Par souci de clarté au niveau des nomenclatures, compte tenu en plus des interactions pouvant avoir lieu entre les blocs et des erreurs de mesure des  $T_g$  par DSC, les nomenclatures définies en **Tableau III.7** resteront inchangées. Il convient néanmoins d'avoir à l'esprit que les blocs statistiques P(MMA-co-DMA) sont plastifiés par une certaine quantité de motifs BA, que leur masse molaire est légèrement sous-estimée et que leurs taux en motifs DMA sont légèrement surestimés.

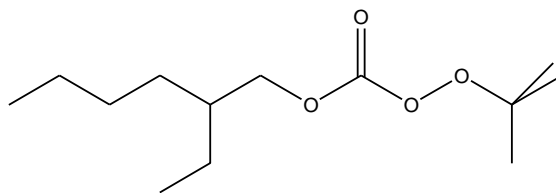
### III.1.5. Systèmes d'amorçage

Les systèmes réactifs UPR + add. sont polymérisés avec un amorceur thermique TBEC également utilisé dans les composites BMC et SMC, ou bien à l'aide d'un système d'amorçage rédox MEKP / octoate de cobalt.

#### ❖ Amorceur thermique TBEC

Le monoperoxycarbonate de OO-tert-butyle et de O-(2-éthylhexyle) (TBEC) est un amorceur thermique doté d'un temps de demi-vie de 10 heures à 100°C. Cet amorceur est beaucoup plus stable que le système rédox MEKP / octoate de cobalt, mais également plus stable que l'amorceur thermique MEKP.

Une solution Luperox® TBEC (Arkema) contenant environ 95% de TBEC est utilisée. Les quantités d'amorceur incorporées sont indiquées en pcr (pour cent parts de résine) de peroxyde TBEC pur.

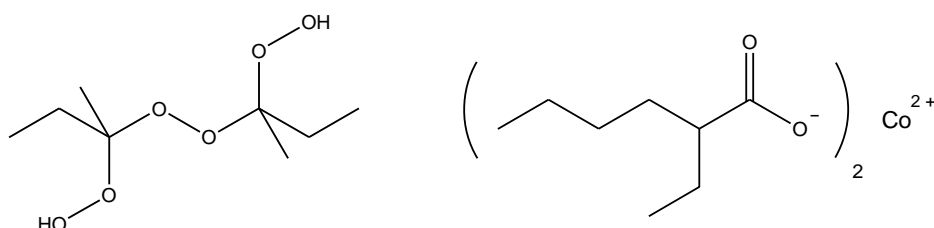


**Figure III.9.** Monoperoxydicarbonate de OO-tert-butyle et de O-(2-éthylhexyle) (TBEC).

#### ❖ Système d'amorçage rédox MEKP / octoate de cobalt

Le peroxyde de méthyléthylcétone (MEKP) est utilisé en combinaison avec l'octoate de cobalt afin d'obtenir un système d'amorçage rédox. La décomposition du MEKP catalysée par  $\text{Co}^{2+}$  est rapide à température ambiante.

Une solution contenant 36% de MEKP (Fluka) est utilisée, ainsi qu'une solution NL-51P (AkzoNobel) contenant 35% de 2-éthylhexanoate de cobalt. Les quantités incorporées sont indiquées en pcr de peroxyde MEKP pur et en pcr de solution NL-51P.



**Figure III.10.** Peroxyde de méthyléthylcétone (MEKP), 2-éthylhexanoate de cobalt.

## III.2. Composites BMC et SMC

Cette partie présente, après description des formulations BMC et SMC étudiées, les éléments supplémentaires à incorporer aux systèmes réactifs UPR + add. afin d'obtenir des composites complètement formulés.

### III.2.1. Formulations BMC et SMC

Le **Tableau III.10** détaille les formulations BMC et SMC utilisées dans ce travail. Les quantités de la plupart des constituants sont indiquées en parts massiques. Cependant, les quantités d'amorceur (TBEC) et de MgO sont notées en pcr (pourcents résine), les quantités de fibres de verre en % (de composite), et les quantités d'additif thermoplastique en % de matrice UPR + add. Des composites

constitués de différentes matrices [UPR (40/60) + x% add. pur] sont étudiés en fonction du type et du taux d'additif thermoplastique incorporé dans la matrice.

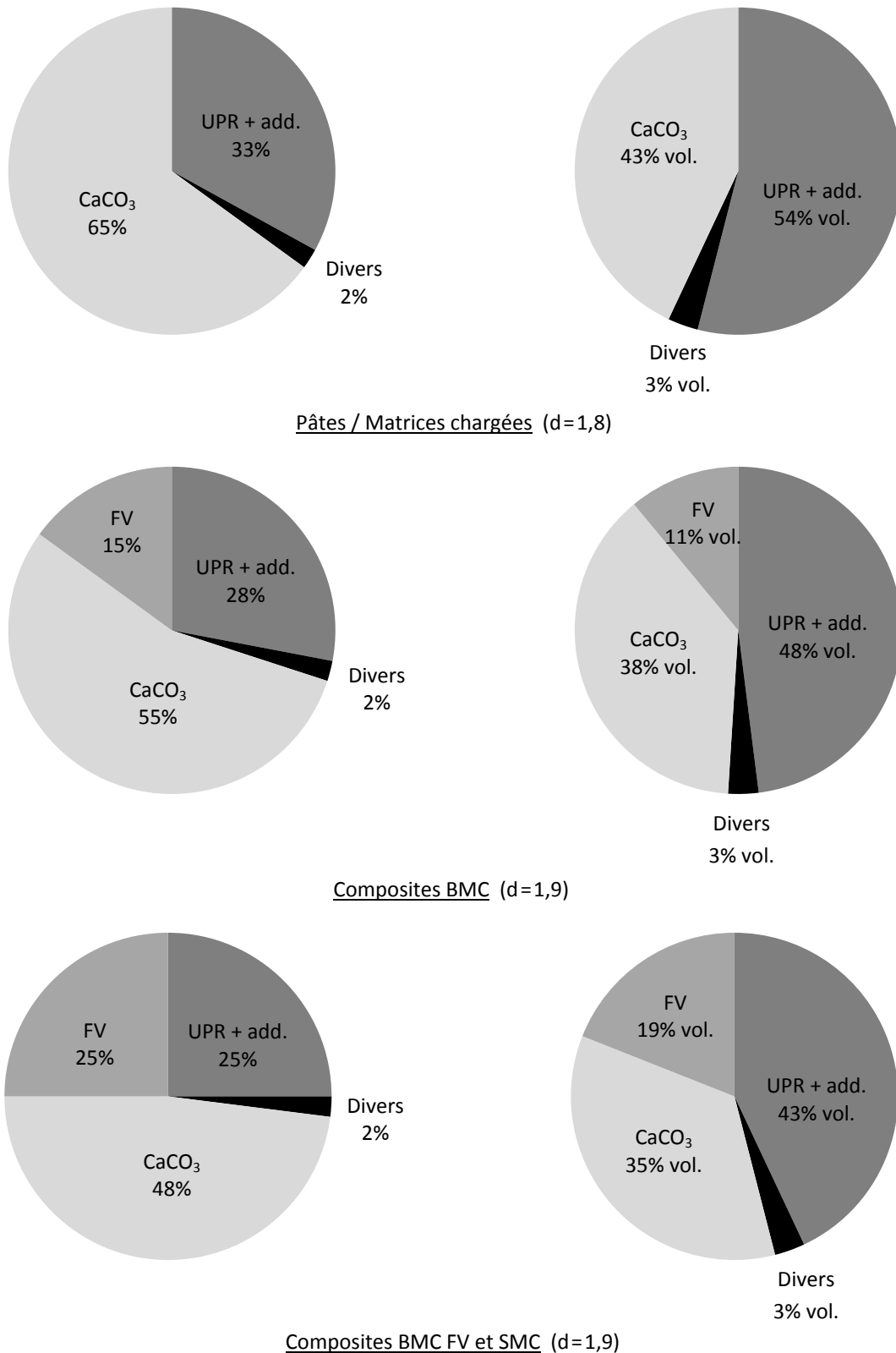
L'étude des composites renforcés est principalement réalisée avec des composites BMC contenant 15% de fibres de verre de 6 mm de longueur (formulation notée **BMC**). L'incorporation de ce faible taux de fibres relativement courtes permet de renforcer l'influence de la matrice sur les propriétés considérées. Quelques composites BMC à matrice UPR (50/50) + x% add. sont également étudiés, ainsi que quelques composites BMC mieux renforcés de formulation **BMC FV** (25% de fibres de verre de 13 mm de longueur).

Deux compounds SMC (formulation **SMC**) sont étudiés dans le cadre de l'étude du mûrissement par la nanostructuration. L'agent de mûrissement conventionnel MgO est incorporé dans un compound SMC de référence additivé de PVAc. Le compound SMC additivé de BCP ne contient pas de MgO, le BCP étant évalué en tant qu'agent de mûrissement potentiel.

Constituants	Nature	Référence	Fournisseur	BMC (parts mass.)	BMC FV (parts mass.)	SMC (parts mass.)
UPR (65/35) (UP/St)	Résine	Palapreg P 18-03	DSM	102  (UP/St) <b>UPR (40/60) + x% add. pur</b>	102  (UP/St) <b>UPR (40/60) + x% add. pur</b>	102  (UP/St) <b>UPR (40/60) + x% add. pur</b>
PVAc /St (45%)	Anti-retrait conventionnel	Norsolook® A 72084	Cray Valley			
P(MMA-co-S)		Altuglas® BS 684	Arkema			
BCP	- Agent anti-retrait ? - Agent renforçant ? - Agent de mûrissement ?	Type Nanostrength®	Arkema			
Styrène additionnel	Solvant réactif					
TBEC	Amorceur	Luperox® TBEC	Arkema	1,5 pcr	1,5 pcr	1,5 pcr
PBQ	Inhibiteur			0,03	0,03	0,03
Stéarate de calcium	Démoulant	LIGASTAB CA PSE	Peter Greven	3	3	3
Ester de phosphate	Agent mouillant et dispersant (tensioactif)	BYK®-W 9010	BYK- Chemie	2	2	2
CaCO <sub>3</sub>	Charges	Millicarb®	Omya	200	200	200
MgO empâté	Agent de mûrissement conventionnel	LUVATOL® MK25	Lehmann & Voss & Co.	-	-	PVAc → 3 pcr BCP → 0 pcr
FV - 6 mm	Renfort fibreux	979	Owens Corning	15%	-	-
FV - 13 mm		973C-X1		-	25%	-
FV - 25 mm				-	-	25%

**Tableau III.10.** Formulations BMC et SMC étudiées.

La composition des pâtes et des composites BMC et SMC étudiés est présentée de façon simplifiée en **Figure III.11**.



**Figure III.11.** Représentation schématique des compositions massique et volumique des pâtes ainsi que des composites BMC et SMC étudiés [UPR = UPR (40/60)].

Les pâtes utilisées pour l'élaboration des composites étudiés sont toutes constituées de 33% de mélange organique UPR + add., de 2% d'additifs divers (amorceur, inhibiteur, démoulant, agent mouillant et dispersant) et de 65% de charges  $\text{CaCO}_3$  (43% vol.). L'imprégnation des fibres de verres par ces pâtes conduit aux différents composites BMC et SMC.

En prenant une densité de 1,1 pour la matrice UPR + add., une densité de 2,7 pour les charges et 2,5 pour les fibres de verre, la densité des pâtes et des matrices chargées étudiées est d'environ 1,8, celle des différents composites BMC et SMC étant d'environ 1,9.

### III.2.2. *Inhibiteur*

L'inhibiteur utilisé est la parabenzoquinone (PBQ). Cette poudre jaunâtre est mise en solution dans le styrène avant d'être incorporée aux formulations BMC et SMC.

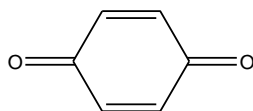


Figure III.12. Parabenzoquinone.

### III.2.3. *Démoulant*

Un stéarate de calcium LIGASTAB CA PSE (Peter Greven) est utilisé en tant qu'agent de démoulage. Il s'agit d'une poudre blanche dont 97% des particules ont un diamètre inférieur à 45  $\mu\text{m}$ . Sa teneur maximale en humidité est de 3%. La densité du stéarate de calcium est d'environ 1,1 à 22°C et son point de fusion est de l'ordre de 150°C.

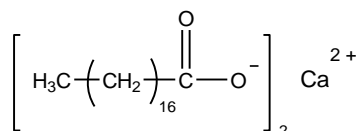


Figure III.13. Stéarate de calcium.

### III.2.4. *Charges carbonate de calcium*

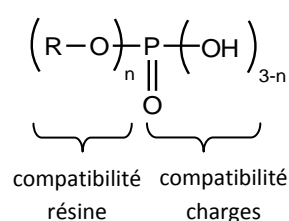
Un carbonate de calcium Millicarb® (Omya), broyé à partir de calcaire urgonien, est utilisé en tant que charge minérale. Cette poudre blanche pure en  $\text{CaCO}_3$  à plus de 98% (densité de 2,7 et module de Young de 35 GPa à température ambiante) contient moins de 0,5% de  $\text{MgCO}_3$ , moins de 0,02% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , moins de 0,2% d'acides insolubles et moins de 0,2% d'eau. Le diamètre moyen des particules primaires est d'environ 3  $\mu\text{m}$  (80% des particules ont un diamètre compris entre 1 et 10  $\mu\text{m}$ , 5% entre 10 et 20  $\mu\text{m}$ , 15% des particules étant submicroniques).

### III.2.5. Agent mouillant et dispersant

Un agent mouillant et dispersant BYK®-W 9010 (BYK-Chemie) est utilisé dans cette étude. D'après la documentation fournie par BYK-Chemie, cet additif soluble dans la résine UP est un copolymère composé d'un groupe compatible avec la résine et d'un groupe compatible avec la charge contenant des fonctions acide. Cet additif pur et liquide à température ambiante contient environ 2% d'acide phosphorique résiduel.

Plusieurs publications évoquent un ester de phosphate mais sans détailler plus en avant la structure chimique de ce tensioactif [Rao *et al.*, 2003 ; Dang *et al.*, 2008].

Un brevet de BYK-Chemie [Haubennestel *et al.*, 1991] donne une formule générale de leurs dispersants ainsi que quelques exemples. Il s'agirait d'esters de phosphate de formule :



avec *R* groupe aliphatique, cycloaliphatique et /ou aromatique contenant au moins une fonction éther et une fonction ester et/ou une fonction uréthane avec une masse molaire moyenne en nombre de 200 à 10 000 g/mol ( $n = 1$  ou 2).

D'après le brevet, l'additif serait donc constitué d'un ou deux groupes R compatibles avec la résine et d'une tête phosphate très polaire compatible avec la surface de la charge minérale. La documentation de l'additif BYK®-W 9010 ne mentionne qu'un seul bloc R compatible avec la résine, on en déduit donc que  $n = 1$ . De nombreux exemples évoqués dans le brevet font état concernant le groupe R d'un copolymère constitué d'un bloc poly(éthylène glycol) et d'un bloc polycaprolactone pouvant être de type oligomère ( $\overline{M}_n < 1000$  g/mol) ou polymère ( $\overline{M}_n > 1000$  g/mol).

L'analyse RMN  $^1\text{H}$  de l'additif mouillant et dispersant BYK®-W 9010 (**Figure III.14**) pourrait confirmer la présence d'une chaîne (groupe R) composée d'un bloc poly(éthylène glycol) (PEG) et d'un bloc polycaprolactone (PCL). Les protons  $\text{H}_{b'}$  et  $\text{H}_{b''}$  appartiennent au motif éthylène glycol lié au motif caprolactone. Les protons des autres motifs éthylène glycol sont notés  $\text{H}_b$ . Le groupe méthyle en fin de chaîne permet en tant qu'étalon interne de calculer les degrés de polymérisation des deux blocs. La masse molaire moyenne en nombre absolue obtenue (calculée par RMN  $^1\text{H}$ ) est de 740 g/mol.

La structure chimique proposée pour cet ester de phosphate est détaillée en **Tableau III.11**. La courbe SEC met en évidences deux populations. Il pourrait donc s'agir d'un mélange de copolymères de même structure chimique mais de masses molaires moyennes différentes. Les molécules de faibles masses molaires pourraient être incorporées de manière à diminuer la viscosité de l'additif à température ambiante, afin que ce dernier soit plus facilement dosable. Les molécules de plus fortes masses molaires permettent peut-être d'assurer une meilleure stabilité des charges dispersées. La masse molaire moyenne de la population globale mesurée en SEC (1800 g/mol) est cependant plus de deux fois supérieure à la masse molaire moyenne calculée par RMN (740 g/mol). La SEC étant réalisée à l'aide d'étalons PS, les différences entre les masses molaires mesurées et les masses

molaires absolues peuvent effectivement être conséquentes. De plus, le groupe phosphate pourrait subir une certaine répulsion de la part des colonnes plutôt hydrophobes, ce qui pourrait diminuer le temps de passage des macromolécules.

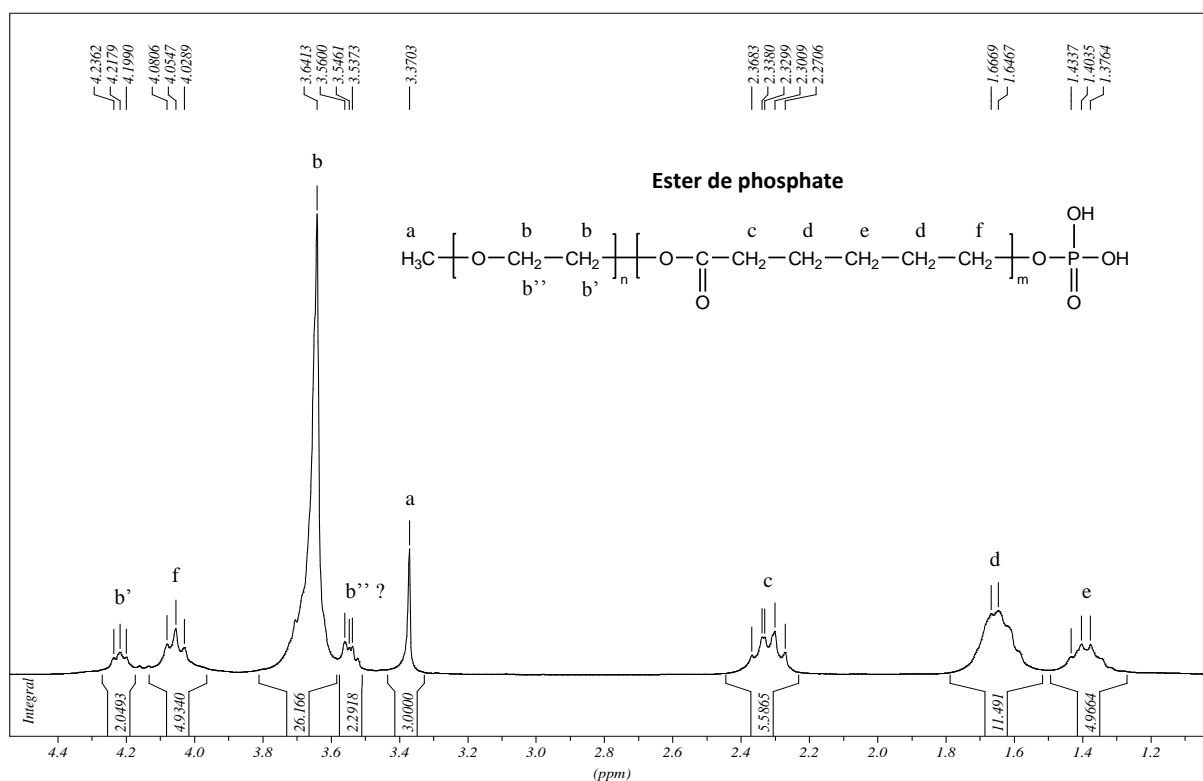


Figure III.14. Spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'ester de phosphate BYK®-W 9010 [400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C].

Structure chimique possible de l'ester de phosphate								
$\text{H}_3\text{C} \left[ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n \left[ \text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_m \text{O}-\text{P}(\text{OH})_2$								
Référence	Composition <sup>1</sup> (% mol.)		Population 1 SEC	Population 2 SEC	Population globale			d <sup>4</sup>
	EG	CL			SEC	RMN $^1\text{H}$	DSC	
<b>Ester de phosphate</b> BYK®-W 9010	75	25	$\overline{M}_{n,1}^2 = 790$ $I_{p,1}^2 = 1,7$	$\overline{M}_{n,2}^2 = 12900$ $I_{p,2}^2 = 1,2$	$\overline{M}_n^2 = 1800$ $I_p^2 = 5,4$	$\overline{M}_n^1 = 740$	$T_g^3 < -60^\circ\text{C}$ $T_F^3 = 0^\circ\text{C}$	1,16

<sup>1</sup> RMN  $^1\text{H}$  ( $\overline{M}_n$  en g/mol) <sup>2</sup> SEC, équivalent PS ( $\overline{M}_n$  en g/mol) <sup>3</sup> DSC, 10°C/min ( $T_F$  : température de fusion)

<sup>4</sup> densité à 22°C (donnée fournisseur)

Tableau III.11. Structure chimique de l'ester de phosphate BYK®-W 9010 (tensioactif).



### **III.2.6. Agent de mûrissement**

Un agent de mûrissement LUVATOL® MK25 (Lehmann & Voss & Co.) est utilisé dans cette étude. Cette pâte est constituée de 25% de particules d'oxyde de magnésium dispersées dans un polyester insaturé de faible masse molaire. Les particules de MgO ont un diamètre compris entre 50 et 80  $\mu\text{m}$ . La densité de cet agent de mûrissement est d'environ 1,5 à température ambiante et sa teneur en eau est inférieure à 1%.

### **III.2.7. Fibres de verre**

Les fibres de verre incorporées aux pâtes formulées lors de la mise en œuvre des compounds BMC et SMC se présentent sous la forme de mèches coupées à partir d'un roving, composées de filaments d'environ 15  $\mu\text{m}$  de diamètre. Ces mèches relativement plates ont une largeur d'environ 1 mm. La longueur des mèches incorporées dépend de la formulation considérée.

La plupart des compounds BMC étudiés sont réalisés avec des mèches de 6 mm de longueur (formulation notée BMC). La société MCR n'étant pas équipée pour découper un roving à cette taille, une fibre de verre prédécoupée en mèches de 6 mm est utilisée (fibre de verre 979, Owens Corning,  $\varnothing_{\text{filaments}} = 14 \mu\text{m}$ ).

Quelques compounds BMC mieux renforcés (formulation BMC FV) sont élaborés avec des mèches de 13 mm de longueur [roving 973C-X1, Owens Corning, 2250 tex (g/km),  $\varnothing_{\text{filaments}} = 13 \mu\text{m}$ ]. Les compounds SMC sont réalisés avec des mèches de 25 mm de longueur découpées dans ce même roving.

Ces fibres de verre sont constituées d'un verre de type E (densité de 2,5 et module de Young de 75 GPa à température ambiante). Leur taux d'humidité est inférieur à 0,07%. Elles contiennent moins de 2% d'un ensimage compatible avec les résines polyester insaturé. Un tel ensimage est généralement constitué d'un agent collant polyester insaturé, d'un agent pontant vinylsilane (réactif avec la résine UP), ainsi que d'agents antistatique et lubrifiant.

## **CHAPITRE IV**

# **PROCÉDÉS DE RÉALISATION DES MÉLANGES RÉACTIFS ET POLYMÉRISÉS**



## IV. PROCÉDÉS DE RÉALISATION DES MÉLANGES RÉACTIFS ET POLYMÉRISÉS

<b>IV.1.</b>	<b>Introduction</b>	<b>142</b>
<b>IV.2.</b>	<b>Formes d'incorporation des additifs thermoplastiques (add.)</b>	<b>143</b>
IV.2.1.	<i>Formes d'incorporation envisagées en fonction du type d'additif</i>	143
IV.2.2.	<i>Incorporation de l'additif via une solution dans le styrène</i>	144
IV.2.3.	<i>Incorporation de l'additif à l'état pur</i>	146
<b>IV.3.</b>	<b>Mise en œuvre des mélanges réactifs UPR + add.</b>	<b>146</b>
<b>IV.4.</b>	<b>Elaboration des matrices UPR + add.</b>	<b>149</b>
IV.4.1.	<i>Introduction</i>	149
IV.4.2.	<i>Systèmes d'amorçage</i>	149
IV.4.3.	<i>Cycle de polymérisation des matrices</i>	150
IV.4.4.	<i>Moulage des matrices</i>	152
<b>IV.5.</b>	<b>Formulation conventionnelle des pâtes</b>	<b>153</b>
<b>IV.6.</b>	<b>Elaboration des matrices chargées</b>	<b>155</b>
<b>IV.7.</b>	<b>Mise en œuvre conventionnelle des compounds BMC et SMC</b>	<b>155</b>
IV.7.1.	<i>Procédé BMC pilote</i>	155
IV.7.2.	<i>Procédé SMC pilote</i>	157
<b>IV.8.</b>	<b>Incorporation des additifs BCP en procédés pilotes BMC et SMC</b>	<b>159</b>
IV.8.1.	<i>Incorporation des additifs BCP en procédé BMC</i>	160
IV.8.2.	<i>Incorporation d'un additif BCP en procédé SMC</i>	163
<b>IV.9.</b>	<b>Elaboration des composites BMC et SMC</b>	<b>165</b>
IV.9.1.	<i>Système d'amorçage et cycle de polymérisation des composites</i>	165
IV.9.2.	<i>Moulage par compression des composites BMC</i>	165
IV.9.3.	<i>Moulage par compression de composites BMC et SMC de grandes dimensions pour caractériser la qualité d'aspect</i>	167

---

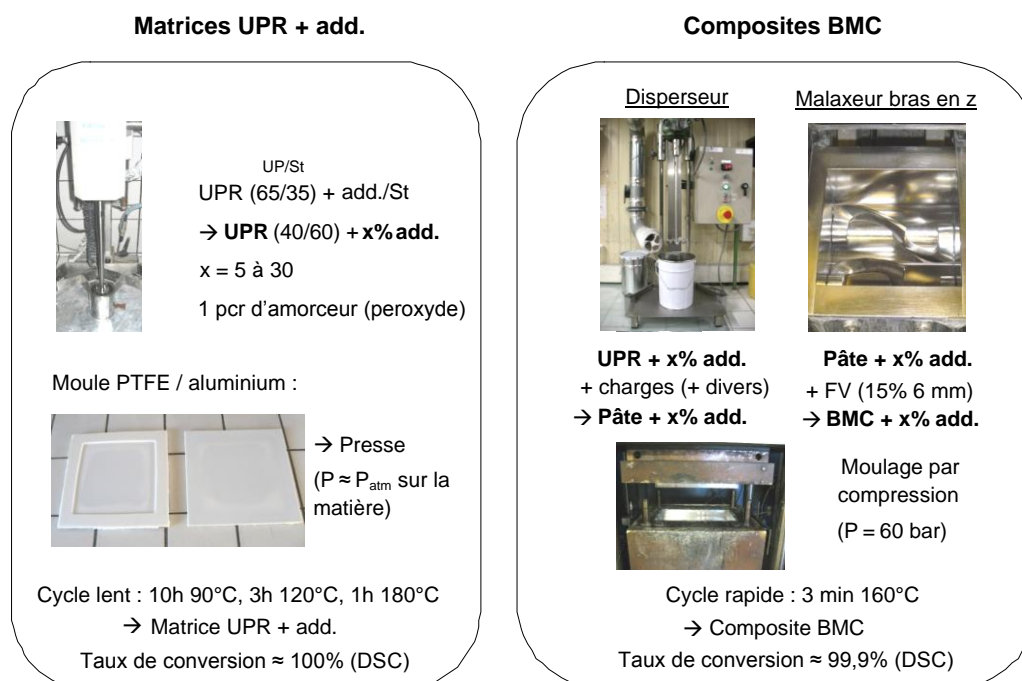
Différents mélanges à base de résine UP, réactifs puis polymérisés sous forme de plaques, sont réalisés en faisant varier le type et le taux d'additif thermoplastique [PVAc, P(MMA-co-S) ou BCP]. Les matrices UPR + add. et les matrices chargées sont élaborées au laboratoire. Les composites BMC et

SMC sont en revanche réalisés à l'échelle pilote chez l'industriel MCR (Tournon-sur-Rhône). Ces différents matériaux sont caractérisés dans les chapitres suivants, leurs éléments constitutifs ayant été présentés au chapitre précédent.

Les différentes formes d'incorporation des additifs thermoplastiques à la résine ou aux formulations BMC et SMC sont étudiées. Les différents procédés de réalisation des mélanges réactifs UPR + add. sont exposés. Les procédés conventionnels de formulation des pâtes et de mise en œuvre des compounds BMC et SMC sont également décrits (les éventuelles contraintes rhéologiques étant précisées). Ces procédés conventionnels ont dû être adaptés aux augmentations de viscosités engendrées par l'incorporation des BCP. Les différents procédés d'intégration des BCP, optimisés en fonction de la forme et du point d'incorporation de ces additifs, sont fournis. Bien que les compounds BMC et SMC soient élaborés dans cette étude à l'échelle pilote, l'échelle industrielle de production est également évoquée (contraintes rhéologiques supplémentaires, points d'incorporation du BCP correspondants), les procédés industriels de mise en œuvre des composites étant décrits en **Annexe 1**. Les systèmes d'amorçage, les cycles de polymérisation et les procédés de moulage des différents matériaux (matrices, matrices chargées et composites) sont précisés dans ce chapitre.

## IV.1. Introduction

Une vue d'ensemble de l'élaboration des matériaux est présentée en **Figure IV.1** avec d'une part les matrices et d'autre part les composites BMC.



add. (additif thermoplastique) = BCP ou anti-retrait conventionnel [PVAc ou P(MMA-co-S)] dont le taux est exprimé en % mass. de partie organique

**Figure IV.1.** Vue d'ensemble de l'élaboration des matrices et des composites BMC.

La quasi-totalité de l'étude sur les composites est réalisée avec des composites BMC contenant 15% de fibres de verre de 6 mm de longueur, c'est donc cet exemple qui est ici représenté. Les différentes étapes de ce schéma sont décrites dans ce chapitre, les pilotes BMC mais aussi SMC étant détaillés.

Le BCP n'est pas toujours intégré aux formulations BMC et SMC en solution dans le styrène comme dans l'exemple indiqué. Il peut en effet être également introduit sous forme de granulés ou de poudre dans le cas d'un BCP solide. Il peut être incorporé avant les charges (comme dans l'exemple fourni), mais également après les charges dans le disperseur, ou encore dans le malaxeur avant ou après les fibres de verre.

Les nomenclatures **UPR + x% add.**, **pâte + x% add.** et **BMC (ou SMC) + x% add.** sont utilisées pour dénommer les systèmes réactifs ou polymérisés, respectivement organiques, chargés et complètement formulés (charges et fibres de verre). x correspond pour chaque système au taux d'additif thermoplastique (en % mass.) de la partie organique UPR + add. Les mélanges sont réalisés avec une précision de 1% sur la masse des différents constituants.

## IV.2. Formes d'incorporation des additifs thermoplastiques (add.)

La forme d'incorporation des additif thermoplastiques à la résine ou aux formulations BMC et SMC est discutée dans cette partie (additifs incorporés purs ou en solution dans le styrène).

### IV.2.1. Formes d'incorporation envisagées en fonction du type d'additif

#### ❖ Additifs anti-retrait conventionnels

L'additif PVAc utilisé est uniquement disponible sous forme de solution concentrée à 45% (45% de PVAc, 50% de styrène et 5% de méthacrylate d'hydroxyéthyle). Cet additif ne peut donc pas être incorporé à l'état pur.

Le P(MMA-co-S) est disponible à l'état pur sous forme de poudre. Il est mis en solution à 40% dans le styrène mais peut éventuellement être incorporé pur.

Dans les pâtes BMC et SMC, les additifs anti-retrait conventionnels sont en général incorporés en solution par les industriels, ce qui permet d'obtenir une homogénéisation rapide de l'additif.

#### ❖ BCP de fortes viscosités

Les BCP  $A^{14}(AD_{24})^{14}$  et  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  sont très visqueux à température ambiante. Le dosage industriel de ces additifs par le procédé conventionnel de dosage à température ambiante de la société MCR est impossible. Le prélèvement manuel de ces additifs collants est même relativement compliqué. Ces additifs sont donc incorporés sous forme de solutions dans le styrène. Leurs blocs de basses  $T_g$  permettent aux solutions BCP/St très concentrées d'être encore très fluides.

#### ❖ BCP solides

Les BCP solides  $A^{14}(MD_{37})^{16}$ ,  $A^{26}(MD_{42})^{32}$  et  $A^{34}(MD_{35})_2^{46}$  se présentent sous la forme de granulés cylindriques de 3 mm de longueur et 2 mm de diamètre en moyenne. Le BCP solide commercial

M22N [ $A^{21}(MD_{31})_2$ ]<sup>11</sup> a été broyé industriellement en une poudre de 300  $\mu\text{m}$  de granulométrie moyenne, ce qui devrait accélérer sa dissolution dans la résine lors de son incorporation.

Ces BCP solides peuvent être incorporés à l'état pur (sous forme de granulés ou de poudre) mais aussi sous forme de solutions dans le styrène. Cependant les solutions considérées peuvent être trop visqueuses pour être homogénéisées et prélevées à température ambiante. Dans les pâtes BMC et SMC, ces BCP sont le plus souvent incorporés purs.

#### IV.2.2. Incorporation de l'additif via une solution dans le styrène

L'additif conventionnel PVAc et les BCP de fortes viscosités sont toujours incorporés sous forme de solutions dans le styrène. L'additif conventionnel P(MMA-co-S) et les BCP solides peuvent également être incorporés en solution.

##### ❖ Concentration de la solution additif / styrène à préparer

La concentration de la solution additif / styrène (add./St) est définie en fonction du taux d'additif à incorporer dans la matrice UPR + add.

Au cours du mélange dans des proportions bien choisies de la résine commerciale UPR (65/35) et d'une solution add./St, un système UPR (40/60) + x% add. est obtenu. Le taux d'additif du mélange obtenu dépend alors de la concentration de la solution add./St utilisée. Les concentrations des solutions add./St et les taux d'additifs des matrices UPR + add. résultantes sont fournis en **Tableau IV.1**. Naturellement une solution d'additif concentrée peut permettre la réalisation de matrices à faibles taux d'additif par introduction de styrène supplémentaire.

[add.] (% mass.) de la solution add./St	[add.] (% mass.) de la matrice UPR (40/60) + add. (mélange UPR (65/35) + add./St)
23	10
40	20
53	30
64	40
73	50

**Tableau IV.1.** Concentration de la solution additif / styrène à préparer en fonction de la concentration en additif visée dans la matrice UPR + add.

##### ❖ Procédé de réalisation des solutions additif / styrène

La poudre de P(MMA-co-S) et les BCP solides sous forme de poudre ou de granulés sont incorporés dans du styrène sous agitation afin d'éviter la coalescence des particules gonflées de styrène au fond du récipient. Les BCP de fortes viscosités sont chauffés afin d'être manipulés plus facilement. Le BCP  $A^{14}(AD_{24})$ <sup>14</sup> est chauffé à 70°C pendant 30 minutes à l'étuve puis déversé dans le styrène. Le BCP

$A^{14}(AD_{52})^{13}$  est chauffé à 70°C pendant 30 minutes afin d'être ramolli. Ce BCP étant encore bien trop visqueux pour s'écouler à 70°C (comportement caoutchoutique), il est prélevé à l'aide d'une spatule. Après 10 minutes de mélange à 300 tr/min dans un disperseur, le BCP est laissé dissoudre dans le styrène pendant 24 heures. La solution est ensuite homogénéisée pendant 10 minutes à 700 tr/min (procédé réalisé à température ambiante ; vitesses indiquées dans le cas d'un mélange réalisé à l'échelle pilote, vitesses multipliées par deux à l'échelle du laboratoire pour une homogénéisation similaire).

Les matrices étudiées dans cette étude ne contenant pas plus de 30% d'additif, des solutions add./St concentrées à 53% sont donc visées. Cependant, il n'a pas été possible de réaliser des solutions (homogènes) aussi concentrées avec tous les additifs, à l'aide du procédé décrit précédemment. Les BCP de fortes viscosités permettent la préparation de solutions BCP/St concentrées à 55%. Les additifs solides sont plutôt mis en solution à 40% dans le styrène. Des solutions plus concentrées en additifs solides peuvent être préparées par élévation de la température ou modification du procédé de mélange mais de telles solutions sont alors trop visqueuses pour être prélevées manuellement à température ambiante.

#### ❖ Viscosités de quelques solutions additif / styrène

Les viscosités de différentes solutions d'additifs dans le styrène, de la résine commerciale UPR (65/35) et de la résine de référence UPR (40/60) sont fournies dans le **Tableau IV.2**. On rappelle que la **viscosité limite de dosage industriel des composés liquides** de la société MCR a été estimée à **5,0 Pa.s** ( $|\eta^*|$  à 1 rd/s, procédé conventionnel à 25°C).

Systèmes	$ \eta^* $ (Pa.s) 1 rd/s, 25°C	$ \eta^* $ (Pa.s) 1 rd/s, 60°C
UPR (65/35)	2,0	0,2
UPR (40/60) = UPR	0,05	0,01
PVAc /St 45%	2,2	-
P(MMA-co-S) /St 40%	24	5,4
$A^{21}(MD_{31})_2^{11}$ /St 40%	34	2,6
$A^{14}(AD_{52})^{13}$ /St 55%	1,5	-

**Tableau IV.2.** Viscosités à 25°C et à 60°C des résines UP et de quelques solutions d'additifs dans le styrène (solutions notées add./St [add.]).

L'additif conventionnel P(MMA-co-S) est utilisé industriellement par la société MCR sous forme d'une solution concentrée à 32%, dosable à 25°C. Afin d'étudier des matrices contenant 20% d'additif, des solutions add./St concentrées à 40% ont cependant dû être préparées. Les viscosités à 25°C des solutions de P(MMA-co-S) et de  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  concentrées à 40% sont toutefois largement supérieures à la viscosité limite de dosage industriel. L'équipement d'une ligne chauffante devrait permettre le dosage industriel de ces solutions à 60°C, mais il est certainement plus simple d'incorporer ces additifs à l'état pur. Ces solutions d'additifs peuvent néanmoins être prélevées



manuellement à température ambiante dans le cas de mélanges réalisés au laboratoire ou en procédé pilote.

L'utilisation d'un BCP de forte viscosité semble idéale dans le cas d'une incorporation en solution. La solution concentrée à 55% de  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  est très fluide à température ambiante et peut être dosée industriellement. La solution concentrée à 55% de  $A^{14}(AD_{24})^{14}$  est encore plus fluide, le BCP  $A^{14}(AD_{24})^{14}$  étant lui-même beaucoup moins visqueux que le BCP  $A^{14}(AD_{52})^{13}$ .

#### IV.2.3. Incorporation de l'additif à l'état pur

Le P(MMA-co-S) et les BCP solides peuvent être incorporés à l'état pur à la résine ou aux formulations BMC et SMC. L'étape de mise en solution de l'additif dans le styrène est alors évitée, un additif solide (sous forme de poudre ou de granulés) étant par ailleurs facilement dosable industriellement. L'additif doit cependant se dissoudre dans la résine lors de son incorporation, ce qui peut prendre du temps.

Dans certains cas, l'additif solide ne peut pas être incorporé en solution dans le styrène et doit alors être incorporé sous forme pure :

- lorsque la solution add./St est trop visqueuse pour être homogénéisée convenablement, prélevée manuellement, ou dosée automatiquement en procédé industriel (concentration en additif élevée, additif de masse molaire moyenne importante...).
- lorsque la solution add./St est incorporée après les charges à une formulation BMC ou SMC et qu'elle n'est pas suffisamment concentrée. En effet, dans ce cas il peut être difficile voire impossible de disperser la totalité des charges dans la résine (il manque une part de styrène trop importante apportée par la suite avec l'additif).

#### IV.3. Mise en œuvre des mélanges réactifs UPR + add.

Les mélanges réactifs UPR + x% add. sont préparés au laboratoire à l'aide du dispositif présenté en **Figure IV.2** afin d'étudier leurs propriétés rhéologiques et de réaliser des plaques de matrices.



**Figure IV.2.** Système de mélange utilisé au laboratoire : disperseur / pot de 250 mL.

Les mélanges sont réalisés dans des pots de 250 mL (7 cm de diamètre, 8 cm de hauteur) avec une pale de type disperseur de 3,5 cm de diamètre. La pale est immergée dans environ deux tiers du mélange.

#### ❖ Procédés de réalisation des mélanges UPR + x% add. étudiés en rhéologie

Un mélange de 100g est réalisé pour l'étude rhéologique de chaque système réactif.

##### Additif incorporé en solution dans le styrène

→ UPR (65/35) : introduction de la résine commerciale

→ add./St : introduction de la solution d'additif

3 min de mélange,  $\omega=1400$  tr/min

Procédé réalisé à température ambiante.

##### Additif solide incorporé pur

→ UPR (40/60) : introduction de la résine diluée

→ add. : introduction de l'additif pur (poudre ou granulés)

- 3 min de mélange,  $\omega=1400$  tr/min

- dissolution de l'additif pendant 24h (sans agitation)

- 3 min de mélange,  $\omega=1400$  tr/min

Procédé réalisé à température ambiante.

L'incorporation dans la résine de l'additif à l'état pur a été plus rarement utilisée. Les deux procédés conduisent à des mélanges considérés comme homogènes en polyester insaturé, styrène et additif. Ces mélanges réalisés à 1400 tr/min introduisent moins de 10% vol. de bulles dans les systèmes les plus visqueux (gels UPR + BCP qui ne débullent pas). Par conséquent les valeurs de viscosités et de modules ( $G'$ ,  $G''$ ,  $|G^*|$ ) de ces mélanges sont fournies à une précision d'environ 10%, ce qui est acceptable étant donné les écarts importants entre les différents systèmes étudiés.

#### ❖ Procédés de réalisation des mélanges UPR + x% add. destinés à être polymérisés

Les bulles sont des zones dans lesquelles le retrait de la résine peut s'effectuer. De plus, ces dernières entraînent une rupture prématurée du réseau polyester par concentration des contraintes. L'air contenu dans les compounds BMC et SMC est expulsé au cours de leur moulage par compression mais les systèmes réactifs sans charges et sans fibres de verre sont trop fluides à chaud pour être moulés par cette technique. Les matrices UPR + add. sont par conséquent moulées dans un moule hermétique (en PTFE). Toute bulle présente dans le système réactif se retrouve alors dans la matrice polymérisée. Les mélanges destinés à être polymérisés doivent donc être homogènes et exempts de bulles.

Les systèmes réactifs relativement fluides à 25°C débullent rapidement à cette température et sont donc réalisés à température ambiante. Un amorceur TBEC ou un système d'amorçage MEKP / octoate de cobalt est incorporé dans ces systèmes fluides.

Les mélanges de viscosités élevées à température ambiante (gels UPR + BCP) sont homogénéisés à 60°C et à faible vitesse d'agitation afin d'éviter l'incorporation de bulles d'air. Le système d'amorçage MEKP / NL-51P est beaucoup trop réactif pour être homogénéisé à 60°C (le point de gel serait atteint rapidement au cours du mélange). L'amorceur TBEC, relativement stable à cette température, est donc utilisé dans ce cas.

On considère que ces deux procédés conduisent à des mélanges homogènes en polyester insaturé, styrène, additif et système d'amorçage.

Un mélange de 140g à 170g est réalisé pour chaque système étudié. Chaque mélange permet de réaliser une plaque à l'aide du procédé de moulage décrit en partie IV.4.4.

#### Systèmes UPR + add. relativement fluides

- Amorçage TBEC :

→ UPR (65/35)

→ add./St

→ TBEC

10 min de mélange,  $\omega=500$  tr/min

- Amorçage MEKP / NL-51P :

→ UPR (65/35)

→ add./St

10 min de mélange,  $\omega=500$  tr/min

→ MEKP

5 min de mélange,  $\omega=500$  tr/min

→ NL-51P

2 min de mélange,  $\omega=500$  tr/min

Procédés réalisés à température ambiante.

Additifs utilisés : PVAc, P(MMA-co-S),  $A^{14}(AD_{24})^{14}$

$A^{14}(AD_{52})^{13}$  et  $A^{14}(MD_{37})^{16}$  à faible concentration dans la résine (10%)

#### Systèmes UPR + BCP de viscosités élevées (gels)

→ UPR (65/35)

→ BCP/St

→ TBEC

60 min de mélange,  $\omega=150$  tr/min

Procédé réalisé à 60°C à l'aide d'un bain d'huile (un cache de protection est utilisé pour limiter l'évaporation du styrène au cours de ce procédé de mélange à chaud).

Additifs utilisés :  $A^{14}(AD_{52})^{13}$ ,  $A^{14}(MD_{37})^{16}$  à 20% et 30% dans la résine

$A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  à 10% et 20% dans la résine

Il n'a pas été possible de réaliser avec un tel procédé des mélanges UPR + BCP homogènes et sans bulles avec les BCP  $A^{26}(MD_{42})^{32}$  et  $A^{34}(MD_{35})_2^{46}$  (à partir d'une concentration de 10% dans la résine)

en raison de la viscosité trop importante des systèmes. Des matrices homogènes contenant 20% de ces BCP ont tout de même été réalisées afin d'analyser leur morphologie. En raison de la présence de bulles d'air, le retrait et les propriétés mécaniques de telles matrices ne peuvent pas être caractérisés. Ces deux additifs BCP sont étudiés de façon plus complète dans les composites BMC.

#### **IV.4. Elaboration des matrices UPR + add.**

##### **IV.4.1. Introduction**

Les compounds BMC et SMC chargés et renforcés sont beaucoup plus visqueux à chaud que les systèmes réactifs UPR + add. Au cours de leur moulage par compression à 160°C, le point de gel arrive très rapidement (< 1 min) et le système est figé avant toute décantation d'une éventuelle phase macroséparée ou sédimentation des charges.

Le moulage par compression de systèmes réactifs UPR + add. à 160°C à l'aide d'un moule adapté aux compounds BMC et SMC est impossible car ces systèmes organiques fuiraient par l'entrefer en raison de leur fluidité importante à cette température. Le moulage des matrices UPR + add. est donc réalisé dans un moule hermétique en PTFE, la pression exercée sur la matière étant alors relativement faible. Or, une polymérisation rapide à 160°C sans pression conséquente sur la matière engendre une compensation du retrait sous la forme de macrofissures. Une polymérisation lente est donc indispensable afin de permettre à la plaque se rétracter sans fissurer (une absence de fissures est indispensable afin de caractériser le retrait et les propriétés mécaniques).

Un système d'amorçage permettant un mélange d'une heure à 60°C (le système d'amorçage doit être stable à cette température), une polymérisation suffisamment lente à température plus élevée pour éviter la fissuration, mais également suffisamment rapide pour empêcher la décantation des mélanges macroséparés, n'a pu être trouvé. Deux systèmes d'amorçage ont donc dû être utilisés.

##### **IV.4.2. Systèmes d'amorçage**

Deux systèmes d'amorçage différents sont utilisés pour polymériser l'ensemble des systèmes réactifs UPR + add. : l'amorceur thermique TBEC et le système d'amorçage rédox MEKP / octoate de cobalt. Le peroxyde TBEC est relativement stable dans la résine à 60°C alors que le système MEKP / octoate de cobalt entraîne une polymérisation de cette dernière à température ambiante. Les systèmes d'amorçage suivants sont utilisés :

- **TBEC 1 pcr**

- **MEKP 0,1 pcr / NL-51P 0,2 pcr** (0,28 pcr de solution à 36% de MEKP / 0,2 pcr de solution NL-51P à 35% d'octoate de cobalt).

Les taux de TBEC (1 pcr) et de MEKP (0,1 pcr) indiqués correspondent aux taux de peroxydes purs introduits. 1 pcr (pourcent résine) d'amorceur correspond à 1 part d'amorceur pour 100 parts de résine.

Le **Tableau IV.3** fournit les points de gel de la résine UPR (40/60) au cours de sa polymérisation avec ces deux systèmes d'amorçage à différentes températures.

	TBEC 1 pcr T = 60°C	TBEC 1 pcr T = 90°C	MEKP 0,1 pcr / NL-51P 0,2 pcr T = 25°C	MEKP 0,1 pcr / NL-51P 0,2 pcr T = 60°C	MEKP 0,1 pcr / NL-51P 0,2 pcr T = 90°C
Point de gel (min) de la résine UPR (40/60) = UPR	> 180	10	100	5	1,5

**Tableau IV.3.** Points de gel de la résine UPR (40/60) à différentes températures avec les deux systèmes d'amorçage utilisés (points de gel déterminés par la méthode du tube renversé).

#### ❖ Système d'amorçage TBEC 1 pcr (mélanges stables)

Le TBEC permet un mélange d'au moins trois heures à 60°C sans que le point de gel ne soit atteint. Cet amorçage est donc effectivement adapté à l'homogénéisation des mélanges de fortes viscosités pendant une heure à 60°C. La polymérisation à 90°C est par ailleurs relativement rapide (point de gel en 10 min).

Cet amorçage est utilisé pour tous les systèmes stables, c'est-à-dire qui ne sont pas susceptibles de décanter. Il est incorporé aux gels UPR + BCP homogénéisés à 60°C mais également aux systèmes fluides monophasés homogénéisés à température ambiante. La nomenclature classique **UPR + x% add.** est utilisée pour identifier les système polymérisés avec un tel amorçage.

#### ❖ Système d'amorçage MEKP 0,1 pcr / NL-51P 0,2 pcr (mélanges macroséparés)

Les systèmes réactifs macroséparés étudiés sont relativement fluides et décantent rapidement. Une fois le mélange homogénéisé, le point de gel doit être atteint avant toute décantation significative des phases en présence, de manière à obtenir une matrice relativement homogène (en termes de dispersion de la phase macroséparée). La cinétique d'une polymérisation à 90°C amorcée par 1 pcr de TBEC est trop lente (point de gel en 10 min) pour conduire à des plaques homogènes. Une augmentation de la concentration en amorceur ou de la température de polymérisation conduit à une fissuration de la plaque, ce qui n'est pas souhaitable. Un autre système d'amorçage est donc utilisé : le système MEKP 0,1 pcr / NL-51P 0,2 pcr. L'octoate de cobalt NL-51P peut engendrer une décomposition très rapide du peroxyde MEKP à température ambiante. L'utilisation de faibles taux (0,1 pcr de MEKP et 0,2 pcr de NL-51P) permet de retarder le point de gel à température ambiante, le temps de réaliser le mélange à cette température. Le point de gel atteint très rapidement à 90°C (en 1 min 30) permet de figer le système avant décantation. Les matrices macroséparées polymérisées à 90°C avec un tel amorçage sont homogènes et non fissurées. Elles sont notées **UPR + x% add.\***

### IV.4.3. Cycle de polymérisation des matrices

La polymérisation des matrices UPR + add. est réalisée à l'aide de plusieurs isothermes, dans le but de contrôler la cinétique réactionnelle afin d'obtenir des plaques complètement polymérisées d'aspect acceptable (non fissurées). L'étude de différents cycles de polymérisation par DSC et de l'aspect des plaques polymérisées correspondantes (moulage des matrices décrit en partie IV.4.4)

ont permis d'identifier le cycle de polymérisation suivant : **10h 90°C, 3h 120°C, 1h 180°C** avec une vitesse de chauffe de 3°C/min entre chaque isotherme. La gélification, puis la vitrification, ont lieu au cours de la première isotherme à 90°C. Il est alors nécessaire d'augmenter la température afin de passer au dessus de la  $T_g$  du système en cours de polymérisation pour permettre à la réaction de se poursuivre. Une température de 180°C doit être atteinte pour polymériser complètement ces systèmes. Si une température supérieure à 90°C est utilisée en début de polymérisation des matrices, des fissures compensatrices de retrait apparaissent au sein du matériau en conséquence d'une polymérisation trop rapide. L'étape de post-cuisson à 120°C est également indispensable, une post-cuisson directement à 180°C engendrant également des fissures.

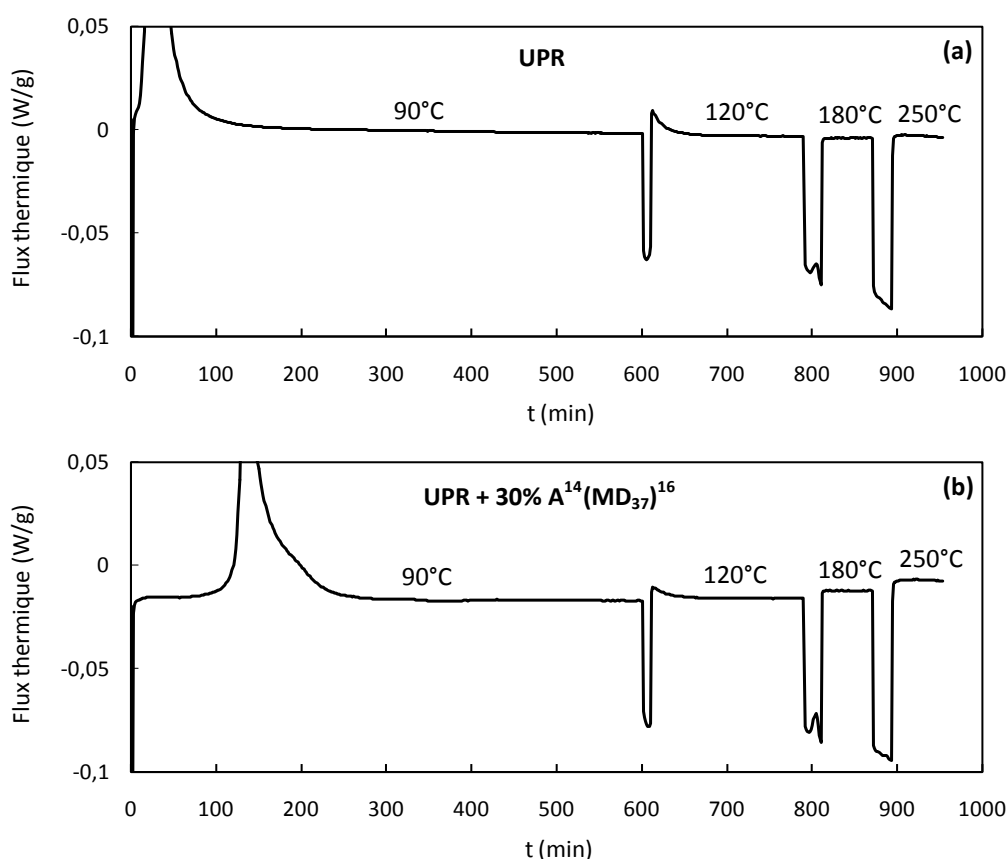
La **Figure IV.3** présente les courbes de cinétique de polymérisation des systèmes UPR, UPR + 30%  $A^{14}(MD_{37})^{16}$  (amorçage TBEC) et UPR\* (amorçage MEKP / NL-51P).

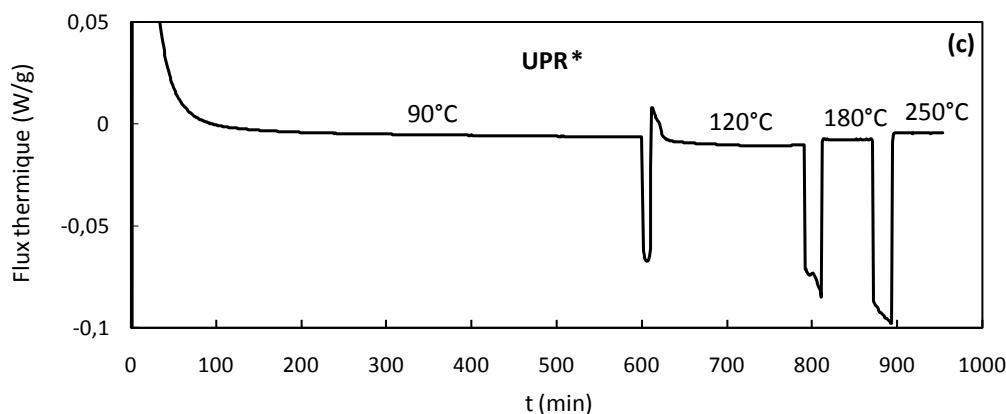
Plus de 90% de la réaction de polymérisation ont lieu au cours de la première isotherme à 90°C.

En comparant les courbes a et b on remarque un ralentissement de la cinétique de polymérisation en présence de BCP. Il s'agit vraisemblablement ici d'un effet de dilution.

Le cycle de polymérisation a été défini de manière à ce qu'un taux de conversion maximal soit atteint à chaque isotherme pour chaque système étudié (la réaction s'arrête au cours de chaque isotherme par vitrification du système).

Les zones de transition entre les isothermes correspondent aux phases de chauffe à 3°C/min. Dans le cas des trois matrices étudiées, la polymérisation se termine au cours de la montée en température de 120°C à 180°C (dernier pic d'exothermie). Aucune exothermie n'est observée à 180°C ou à température supérieure. Par précaution, l'isotherme d'une heure à 180°C est tout de même utilisée lors de la polymérisation des matrices sous forme de plaques.

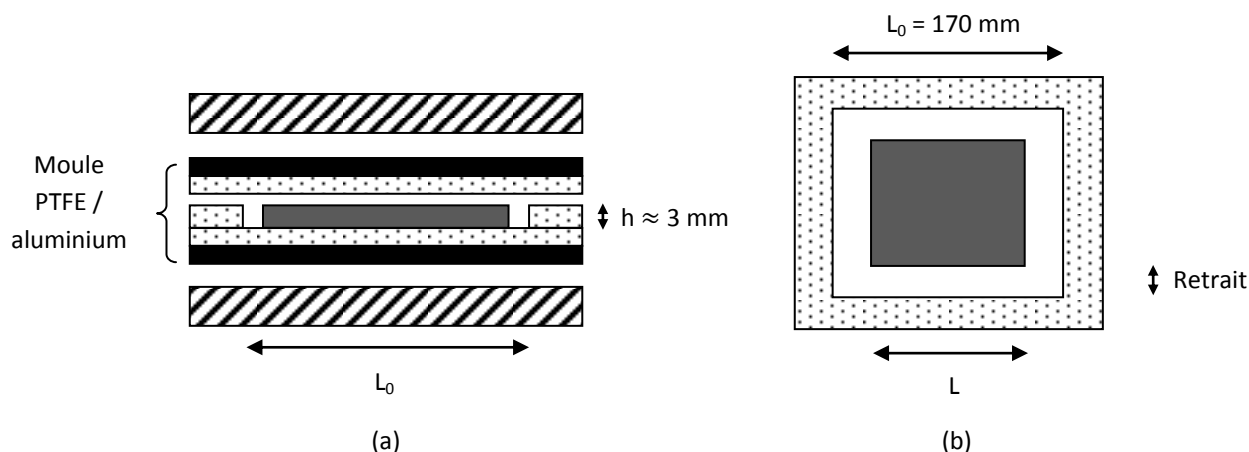




**Figure IV.3.** Cinétiques de polymérisation de différents systèmes réactifs par mesure de l'exothermie de réaction en DSC. Cycle de température appliqué : 10h 90°C, 3h 120°C, 1h 180°C, 1h 250°C (3°C/min entre chaque isotherme).

#### IV.4.4. Moulage des matrices

Les matrices UPR + add. sont moulées à l'aide d'un **moule PTFE / aluminium** schématisé en **Figure IV.4**. Ce moule de  $250 \times 250 \text{ mm}^2$  de surface est doté d'une cavité moulante de dimensions  $170 \times 170 \times 3 \text{ mm}^3$ . Ce procédé de moulage hermétique permet le moulage de systèmes réactifs de viscosités variables (un joint en silicone posé entre la fenêtre en PTFE et la partie inférieure du moule permet d'assurer l'herméticité de la base du moule).



**Figure IV.4.** Représentation schématique, après polymérisation, du procédé de moulage de matrices (■) de dimensions  $L \times L \times h$  dans un moule PTFE (□) / aluminium (■) doté d'une cavité moulante de dimensions  $L_0 \times L_0 \times h_0 = 170 \times 170 \times 3 \text{ mm}^3$ , placé entre les plateaux d'une presse SATIM (▣) ; en vue de profil pour l'ensemble (a) et en vue de dessus pour la plaque de matrice et la fenêtre en PTFE (b).

Dans le cas d'un système réactif relativement fluide, un mélange de 140g est homogénéisé à température ambiante et versé dans le moule. Dans le cas d'un système visqueux (gel UPR + BCP), un mélange de 170g est homogénéisé à 60°C, porté à 80°C et versé dans le moule (procédés de mélange décrits en partie IV.3). Ces quantités versées de mélanges exempts de bulles permettent d'obtenir en surface un surplus conséquent de matière, qui permet d'éviter d'incorporer de l'air lors de la pose de la partie supérieure du moule. Le moule PTFE / aluminium est alors placé entre les plateaux d'une presse SATIM programmée à un cycle de température de **10h 90°C, 3h 120°C, 1h 180°C** avec une vitesse de chauffe de 3°C/min entre chaque isotherme (cycle de polymérisation optimisé en partie IV.4.3, 3°C/min correspondant à la vitesse de chauffe maximale de la presse). Le moule est soumis à une pression relative de 1,25 bar entre les plateaux. Cette pression pourrait cependant être essentiellement supportée par la fenêtre en PTFE, la pression exercée sur la matière étant alors bien moindre (il n'y a pas de réelle herméticité entre la fenêtre en PTFE et la partie supérieur du moule). On considère dans cette étude que la pression appliquée sur la matière est voisine de la **pression atmosphérique**. Une fois le cycle de polymérisation terminé, le moule et la plaque sont laissés refroidir à température ambiante. Le démoulage des plaques est relativement simple en raison de la surface PTFE du moule. Une plaque est réalisée pour chaque système UPR + add. étudié.

#### Taux de conversion des matrices

Différentes matrices UPR + add. polymérisées, contenant 0% et 30% d'additif, ont été soumises à des rampes en température de 25°C à 250°C en DSC (à 10°C/min). Aucune exothermie résiduelle ne put être mise en évidence, ce qui était prévisible d'après les résultats exposés en **Figure IV.3**. La **polymérisation** est donc considérée comme **totale**.

#### Aspect des matrices

Toutes les plaques de matrices étudiées ont un aspect acceptable (pas de fissures) et ne contiennent pas de bulles, excepté le système UPR + 20% A<sup>14</sup> (AD<sub>24</sub>)<sup>14</sup> qui est fissuré. La valeur du retrait linéique mesuré pour ce système est donc incorrecte. Ses propriétés mécaniques sont tout de même analysées à l'aide de quelques échantillons de bonne qualité prélevés entre les fissures.

### **IV.5. Formulation conventionnelle des pâtes**

Les pâtes (systèmes réactifs chargés) dont la formulation a été détaillée au troisième chapitre sont préparées à l'échelle du laboratoire (**Figure IV.2**) pour l'étude de leur comportement rhéologique et la réalisation de matrices chargées, ainsi qu'en pilotes BMC (**Figure IV.5**) et SMC pour la réalisation des composites.

La nomenclature utilisée pour les identifier est : **pâte + x % add.** (% mass. de partie organique).

#### **❖ Système de préparation des pâtes en pilote BMC**

2,5 kg de pâte sont préparés pour chaque compound BMC dans un seau de 5L de 18 cm de diamètre, avec une pale de type disperseur de 10 cm de diamètre. La pale est immergée dans environ deux tiers du mélange.





**Figure IV.5.** Système de mélange utilisé pour la préparation des pâtes en pilote BMC : disperseur / seau de 5L.

#### ❖ **Système de préparation des pâtes en pilote SMC**

10 kg de pâte sont préparés pour chaque compound SMC dans un seau de 25L de 30 cm de diamètre, avec une pale de type disperseur de 15 cm de diamètre (pale immergée dans environ deux tiers du mélange).

#### ❖ **Procédé conventionnel de formulation des pâtes (en pilotes BMC et SMC)**

Les pâtes contenant jusqu'à 20% d'un additif conventionnel comme le PVAc ou le P(MMA-co-S) dans leur partie organique sont relativement fluides. Elles sont préparées en pilotes BMC et SMC à l'aide du procédé conventionnel de formulation ci-dessous :

→ Composés liquides (UPR (65/35), add./St, styrène additionnel, agent mouillant et dispersant, amorceur TBEC, inhibiteur PBQ/St) :

3 min de mélange,  $\omega=700$  tr/min

→ Démoulant :

30 s d'incorporation (sous agitation) + 1 min de mélange,  $\omega=700$  tr/min

→ Charges :

1 min 30 d'incorporation (sous agitation) + 3 min de mélange,  $\omega=700$  tr/min

Procédé réalisé à température ambiante.

Additifs utilisés : PVAc, P(MMA-co-S) et  $A^{14}(AD_{24})^{14}$  (ce BCP est compatible avec le procédé conventionnel de formulation car il n'entraîne pas d'augmentation conséquente de la viscosité des pâtes).

Aucune magnésie n'est incorporée aux compounds BMC. Dans le cas du compound SMC de référence (SMC + 15% PVAc + 3 pcr MK25), la magnésie est introduite en fin de procédé :

→ MgO (MK25) :

2 min de mélange,  $\omega=700$  tr/min

### ❖ Formulation des pâtes à l'échelle du laboratoire

Les mélanges réalisés à l'échelle du laboratoire (pale de 3,5 cm de diamètre) ne sont pas équivalents à ceux réalisés en pilotes BMC et SMC (pales de 10 cm et 15 cm de diamètre) si une même vitesse d'agitation est utilisée. Il a été estimé qu'il fallait **multiplier la vitesse de rotation par deux** pour réaliser de façon efficace un mélange au laboratoire à partir d'un procédé de formulation optimisé à l'échelle pilote. Ainsi, dans le cas de pâtes conventionnelles préparées au laboratoire, la vitesse de rotation du disperseur est de 1400 tr/min.

Remarque : par souci de simplicité, les pâtes préparées en pilotes BMC et SMC sont préparées avec les mêmes vitesses d'agitation.

## IV.6. Elaboration des matrices chargées

Des plaques de matrices chargées (pâtes polymérisées) sont également réalisées au laboratoire, à l'aide du procédé de moulage et du cycle de polymérisation utilisés pour les matrices UPR + add. (voir partie IV.4.4), afin d'étudier l'influence des charges sur les propriétés des matériaux.

300g de pâte ( $\approx 165\text{mL}$ ) sont préparés pour chaque système étudié avec le procédé conventionnel de formulation adapté à l'échelle du laboratoire ( $\omega=1400$  tr/min). Les pâtes préparées sont laissées débuller 24 heures à température ambiante. Le système d'amorçage MEKP 0,1 pcr / NL-51P 0,2 pcr est ensuite intégré à la formulation à 500 tr/min (MEKP est incorporé et homogénéisé pendant 5 minutes, NL-51P étant ensuite incorporé et homogénéisé pendant 2 minutes). Ce système d'amorçage entraîne une gélification rapide de la résine à 90°C, ce qui permet d'empêcher la sédimentation des charges ainsi que la décantation d'une éventuelle phase macroséparée. Une plaque de matrice chargée de dimensions  $170 \times 170 \times 3 \text{ mm}^3$  est réalisée pour chaque système étudié à l'aide des 300g de pâte réactive.

Trois matrices chargées ont été réalisées : pâte 0% (pâte non additivée), pâte + 10% A<sup>14</sup> (AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> et pâte + 10% P(MMA-co-S) (additif conventionnel de référence).

### Aspect des matrices chargées

Toutes les plaques de matrices chargées étudiées ont un aspect acceptable (aucune fissure) et ne semblent pas contenir de bulles d'air (aucune bulle ne fut trouvée lors de la découpe des échantillons). Les pâtes réactives étudiées étant relativement fluides, elles ont pu débuller facilement en cas d'incorporation d'air en cours de mélange.

## IV.7. Mise en œuvre conventionnelle des compounds BMC et SMC

### IV.7.1. Procédé BMC pilote

Le procédé industriel de mise en œuvre des composites BMC est décrit en **Annexe 1**. Les composites BMC étudiés sont cependant réalisés à l'échelle pilote, dans un malaxeur de plus faible capacité de type bras en Z. Un compound de 2 kg est préparé pour chaque système BMC étudié.

En procédé industriel, la limite de viscosité pour l'acheminement des pâtes par écoulement jusqu'au malaxeur a été estimée à 1000 Pa.s ( $|\eta^*|$  à 1 rd/s, procédé conventionnel à 25°C). En procédé pilote, il est cependant possible d'utiliser des pâtes beaucoup plus visqueuses, ces dernières étant prélevées manuellement (à l'aide d'une spatule par exemple).

La majeure partie de l'étude des composites est réalisée avec des composites BMC contenant 15% de fibres de verre de 6 mm de longueur. Ces composites sont notés **BMC + x% add.**, le taux d'additif de la partie organique pouvant varier de 0 à 30%.

Afin de tester l'influence du taux et de la longueur des fibres de verre, deux systèmes contenant 25% de fibres de verre de 13 mm de longueur ont également été réalisés et sont notés **BMC FV + x% add.**

#### ❖ Description du malaxeur bras en Z

Le malaxeur bras en Z utilisé pour imprégner les fibres de verre par la pâte est constitué de deux demi-cylindres contenant chacun une pale en forme de Z (**Figure IV.6**). Les pales ont un rayon de 5cm et passent à une distance de 0,5cm de leur demi-cylindre respectif (entrefer).

Au cours de l'imprégnation des fibres de verre par la pâte, les pales sont animées d'un mouvement contrarotatif. Le sens de rotation est réglé de manière à ce que le compound soit ramené au centre du malaxeur après avoir été cisailé dans l'entrefer.



**Figure IV.6.** Malaxeur de type bras en Z utilisé pour la mise en œuvre des compounds BMC à l'échelle pilote.

#### ❖ Procédé conventionnel de réalisation des compound BMC

→ Pâte :

Introduction de la pâte dans le malaxeur

→ Fibres de verre :

1 min d'incorporation dans la pâte (sous malaxage) + 5 min de malaxage,  $\omega=25$  tr/min

Procédé réalisé à **température ambiante** (un couvercle est placé sur le malaxeur en cours de mélange pour limiter l'évaporation du styrène).

Le malaxage entraîne une certaine séparation des filaments qui étaient jusqu'alors maintenus ensemble sous forme de mèches par l'ensimage, ce qui a pour effet d'augmenter la surface d'interface pâte / fibres de verre.

Les compounds BMC conventionnels [additivés de PVAc ou de P(MMA-co-S)] et additivés de BCP ont tous été réalisés avec ce procédé conventionnel de malaxage à température ambiante. Tous les compounds BMC ont été très bien imprégnés, l'imprégnation des fibres de verre étant évaluée de manière visuelle.

#### ❖ Estimation du taux de cisaillement dans l'entrefer du malaxeur

Le taux de cisaillement de la pâte dans l'entrefer au cours du malaxage est estimé à environ  $26 \text{ s}^{-1}$  en fonction de la vitesse de rotation des pales (25 tr/min), de leur rayon (5 cm) et de la taille de l'entrefer (0,5 cm).

Ce cisaillement permet de diminuer de façon conséquente la viscosité des pâtes (les pâtes étudiées sont rhéofluidifiantes), ce qui pourrait accélérer et améliorer l'imprégnation des fibres de verre.

#### IV.7.2. Procédé SMC pilote

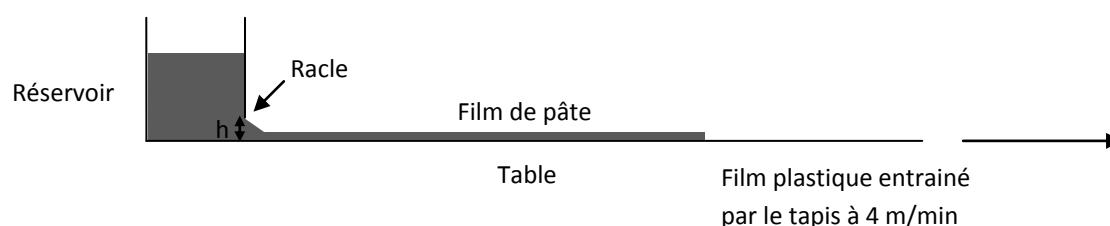
Le procédé industriel de mise en œuvre des composites SMC est décrit en **Annexe 1**. Les composites SMC étudiés sont cependant réalisés à l'échelle pilote. Le pilote SMC permet la préparation d'une feuille continue de préimprégné d'une largeur de 70 cm. Afin de diminuer les quantités de BCP à utiliser cette largeur est réduite à 35 cm. 5 kg de pâte sont versés dans chacune des deux racles pour chaque compound réalisé. Les temps de passage de la pâte sont similaires à ceux du procédé industriel : le mélange de la pâte avec la magnésie et son introduction dans le réservoir des racles dure environ 2 minutes, l'acheminement des films de pâte et des fibres de verre jusqu'aux calandres 1 minute, et le calandrage du compound 1 minute. Les contraintes rhéologiques sont également similaires à celles du procédé industriel. La valeur maximale de viscosité de la pâte ( $|\eta^*|$  à 1 rd/s) lors de la mise en œuvre du compound est de 200 Pa.s, la valeur minimale de viscosité de la pâte lors de la manipulation du compound étant de 35 000 Pa.s (procédés conventionnels à 25°C). Une viscosité inférieure à 200 Pa.s permet un acheminement aisé de la pâte par écoulement jusqu'aux racles, la formation de films de pâte homogènes et une excellente imprégnation des fibres de verre.

Les deux compounds SMC mis en œuvre dans cette étude contiennent 25% de fibres de verre de 25 mm de longueur. Le compound de référence **SMC + 15% PVAc + 3 pcr MK25** (MK25 étant l'agent de mûrissement MgO empâté) est préparé à l'aide du **procédé SMC conventionnel à température ambiante** décrit dans cette partie. La pâte + 15% PVAc + 3 pcr MK25 est préparée à l'aide du procédé conventionnel de formulation. 2 minutes après l'incorporation de l'agent de mûrissement, la viscosité de cette pâte est d'environ 200 Pa.s ( $|\eta^*|$  à 25°C et 1 rd/s), ce qui est compatible avec la réalisation d'un compound SMC de qualité. Le compound **SMC + 25% A<sup>21</sup>(MD<sub>31</sub>)<sub>2</sub><sup>11</sup> p'** est mis en œuvre à l'aide de ce pilote mais avec une pâte à 60°C, la distance d'interpénétration des lignes de

calandrage et la tension du tapis étant de plus augmentées dans ce cas. La mise en œuvre de ce compound SMC additivé de BCP est décrite plus précisément en partie IV.8.2.

#### ❖ Formation des films de pâte (Figure IV.7)

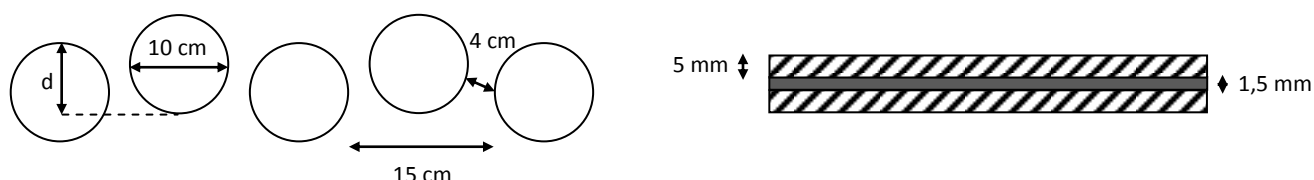
La pâte est versée à température ambiante dans le réservoir de chacune des deux racles. Le tapis du système de calandrage est alors actionné. Le film plastique mis en mouvement entraîne la pâte sous la racle qui vient former un film sur ce support. L'épaisseur du film de pâte formé est inférieure à la hauteur de la racle. La hauteur  $h$  des racles est fixée à 1,3 mm et le tapis est actionné à une vitesse de 4 m/min. Le taux de cisaillement de la pâte passant sous la racle est estimé à  $50 \text{ s}^{-1}$ . Ce cisaillement engendre une certaine fluidification de la pâte et facilite ainsi la formation d'un film homogène (sans manques de matière).



**Figure IV.7.** Formation des films de pâte par les racles au cours de la fabrication du compound SMC.

#### ❖ Imprégnation des fibres de verre par calandrage

La fibre de verre est découpée sur un premier film de pâte, un second film de pâte étant appliqué par-dessus (structure sandwich film plastique / pâte / fibres de verre / pâte / film plastique). L'ensemble du compound passe alors dans un tapis métallique (composé d'une partie supérieure et d'une partie inférieure) comprimé par un système de calandrage (**Figure IV.8**), ce qui permet la pénétration de la pâte dans la couche de fibres de verre et l'imprégnation des fibres. L'épaisseur finale du compound SMC après calandrage est d'environ 1,5 mm.



Système de calandrage

Tapis transportant le compound SMC à travers les calandres

**Figure IV.8.** Représentation schématique du système de calandrage et du tapis (▨) transportant le compound SMC (■) entre les rouleaux (le système de calandrage est en réalité constitué de six rouleaux sur la ligne du bas et cinq rouleaux sur la ligne du haut).

#### Interpénétration des lignes de calandrage

La distance d'interpénétration des lignes de calandrage (d) peut être modulée. Au cours de la mise en œuvre du compound SMC de référence, cette distance est fixée à 6 cm (valeur conventionnelle).

#### Tension du tapis

La pression du vérin pneumatique responsable de la tension du tapis peut également être modifiée. Le compound SMC de référence est préparé avec une pression conventionnelle de 3 bar.

#### Cisaillement du compound SMC dans les calandres

Au cours du calandrage du compound, les parties inférieure et supérieure du tapis évoluent à la même vitesse (4 m/min). Au voisinage de chaque calandre la partie du tapis la plus éloignée a un trajet plus important à parcourir, ce qui entraîne un décalage. En raison de l'alternance au voisinage de chaque rouleau le décalage des parties inférieure et supérieure est oscillatoire, d'où un cisaillement en fréquence du compound.

Le taux de cisaillement moyen de la pâte au cours du calandrage est estimé à  $1,5 \text{ s}^{-1}$  en fonction de l'amplitude de l'oscillation (0,5 cm), de la période de l'oscillation (5 s) et de l'épaisseur du compound (1,5 mm). Un cisaillement aussi faible peut suffire à engendrer une rhéofluidification significative de la pâte et faciliter l'imprégnation des fibres (les pâtes SMC ont généralement un comportement rhéofluidifiant marquée). Ce cisaillement en fréquence n'entraîne pas de déstructuration des mèches de fibres de verre qui restent intactes après calandrage.

### **IV.8. Incorporation des additifs BCP en procédés pilotes BMC et SMC**

Un additif anti-retrait conventionnel comme le PVAc ou le P(MMA-co-S) est incorporé industriellement lors de la formulation de la pâte. Un tel additif est introduit en solution dans le styrène dans la résine, avant la dispersion des charges. Mais lorsque la concentration en additif visée est importante, qui plus est lorsque la masse molaire de ce dernier est élevée et/ou que l'additif est un BCP qui nanostructure le système réactif, le procédé conventionnel de formulation ne convient plus (solution additif/styrène trop visqueuse pour être homogénéisée et manipulée à température ambiante, mélange UPR + BCP trop visqueux pour permettre la dispersion des charges à vitesse conventionnelle...) et doit donc être modifié.

Cette partie détaille les différents procédés utilisés pour incorporer de façon homogène les BCP aux formulations BMC et SMC à l'échelle pilote tout en conservant une bonne homogénéité des autres composants. Ces différents procédés ont été optimisés de façon à tenir compte de l'augmentation de viscosité engendrée par la dissolution du BCP, de la forme d'incorporation du BCP, ainsi que du point d'incorporation de ce dernier. Le BCP peut être incorporé sous forme de solution dans le styrène ou à l'état pur sous forme de poudre ou de granulés solides. Il peut être introduit lors de la formulation de la pâte en procédés BMC et SMC (avant ou après les charges), mais aussi lors de la mise en œuvre du compound en procédé BMC (avant ou après les fibres de verre). Même si les procédés industriels ne sont pas utilisés dans cette étude, les points d'incorporation correspondants sont tout de même précisés, ainsi que les éventuelles contraintes rhéologiques supplémentaires.

Les vitesses de rotation indiquées pour la formulation des pâtes sont adaptées aux échelles pilotes BMC et SMC (à l'échelle du laboratoire les vitesses indiquées sont multipliées par deux pour réaliser des mélanges d'homogénéités similaires).

#### **IV.8.1. Incorporation des additifs BCP en procédé BMC**

Le BCP peut être incorporé dans le disperseur lors de la formulation de la pâte (ce qui correspond à une incorporation dans le mélangeur principal en procédé industriel) ou bien plus tard dans le malaxeur lors de la mise en œuvre du compound.

Lorsque le BCP est incorporé dans le disperseur, les compounds sont préparés à l'aide du procédé conventionnel de malaxage, par imprégnation des fibres de verre à l'aide d'une pâte homogène en BCP. Lorsque le BCP est incorporé dans le malaxeur, ce procédé doit être légèrement modifié.

Des compounds contenant jusqu'à 30% de BCP par partie organique ont pu être réalisés, tous ces compounds ayant été très bien imprégnés.

En procédé BMC industriel, on rappelle que la viscosité de la pâte doit être inférieure à 1000 Pa.s pour être acheminée par écoulement du mélangeur jusqu'au malaxeur ( $|\eta^*|$  à 1 rd/s, procédé conventionnel à 25°C). Dans le cas d'une pâte + BCP trop visqueuse à 25°C pour être compatible avec le procédé industriel de mise en œuvre, il est alors plus simple d'incorporer le BCP au niveau du malaxeur plutôt que de chauffer la ligne d'acheminement.

❖ **BCP incorporé dans le disperseur lors de la formulation de la pâte** (mélangeur principal en procédé industriel)

Un BCP incorporé dans le disperseur au cours de la formulation de la pâte peut être introduit avant ou après les charges, en solution dans le styrène ou à l'état pur sous forme de poudre ou de granulés.

##### Procédé d'incorporation du BCP : solution BCP/St incorporée dans le disperseur avant les charges

L'homogénéisation de systèmes UPR + BCP visqueux à l'aide d'un système de mélange seau / disperseur peut être difficile car un gel a tendance à tourner autour de la pale. Une vitesse de rotation très élevée doit être utilisée dans ce cas. Les charges et le démoulant étant dispersés dans ces systèmes visqueux, leur dispersion doit également être réalisée avec une grande vitesse de rotation.

→ Composés liquides (UPR (65/35), BCP/St, styrène additionnel, agent mouillant et dispersant, amorceur TBEC, inhibiteur PBQ /St) :

3 min de mélange,  $\omega=1200$  tr/min

→ Démoulant :

30 s d'incorporation (sous agitation) + 1 min de mélange,  $\omega=1200$  tr/min

→ Charges :

**4 min d'incorporation** (sous agitation) + 3 min de mélange,  $\omega=1200$  tr/min

Procédé réalisé à température ambiante. BCP utilisés :  $A^{14}(AD_{52})^{13}$ ,  $A^{14}(MD_{37})^{16}$ ,  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$

Nomenclature : **pâte + x% BCP**

Des compounds très bien imprégnés ont pu être réalisés avec ces pâtes dans le malaxeur bras en Z à l'aide du procédé conventionnel de malaxage.

Nomenclature : **BMC + x% BCP**

#### Cas d'un BCP solide incorporé pur dans le disperseur avant les charges

L'incorporation d'un BCP pur solide avant les charges n'a pas été étudiée, la dissolution dans la résine d'un BCP solide étant assez longue (plusieurs heures de mélange à température ambiante sont nécessaires).

#### Procédé d'incorporation du BCP : solution BCP/St incorporée dans le disperseur après les charges

Incorporer le BCP après les charges semble être plus efficace que de l'incorporer avant ces dernières car un mélange chargé ne tourne pas autour de la pale comme un mélange UPR + BCP visqueux. De plus, les charges et le démoulant sont dispersés dans un système fluide. L'inconvénient d'incorporer un BCP en solution après les charges est de devoir réaliser une solution BCP/St très concentrée (ce qui n'est pas toujours possible) car si la part de styrène incorporée avec le BCP est trop grande, il est alors impossible d'incorporer toutes les charges lors de l'étape précédente.

→ Composés liquides (UPR (65/35), styrène additionnel, agent mouillant et dispersant, amorceur TBEC, inhibiteur PBQ/St) :

3 min de mélange,  $\omega=700$  tr/min

→ Démoulant :

30 s d'incorporation (sous agitation) + 1 min de mélange,  $\omega=700$  tr/min

→ Charges :

1 min 30 d'incorporation (sous agitation) + 3 min de mélange,  $\omega=700$  tr/min

→ BCP/St :

**5 min de mélange,  $\omega=700$  tr/min**

Procédé réalisé à température ambiante. BCP utilisé : A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup>

Nomenclature : **pâte + x% BCP'**

Un compound très bien imprégné a pu être réalisé avec la pâte étudiée dans le malaxeur bras en Z à l'aide du procédé conventionnel de malaxage.

Nomenclature : **BMC + x% BCP'**

#### Procédés d'incorporation du BCP : BCP solide incorporé pur dans le disperseur après les charges

Un BCP solide peut également être incorporé pur après les charges. Les charges et le démoulant sont dispersés dans un système fluide et l'homogénéisation du BCP est facilitée par la présence des charges. Incorporer le BCP pur évite d'avoir à le mettre en solution et permet de préparer des compounds très riches en BCP même si ces additifs ont des masses molaires relativement élevées. Cependant le temps de mélange du BCP doit être augmenté afin de permettre une dissolution complète de la poudre ou des granulés incorporés. Une vitesse d'agitation élevée est utilisée afin de



limiter ce temps de dissolution. Un BCP incorporé sous forme de poudre engendre logiquement une dissolution plus rapide qu'un BCP incorporé sous forme de granulés.

→ Composés liquides (UPR (65/35), styrène additionnel, agent mouillant et dispersant, amorceur TBEC, inhibiteur PBQ/St) :

3 min de mélange,  $\omega=700$  tr/min

→ Démoulant :

30 s d'incorporation (sous agitation) + 1 min de mélange,  $\omega=700$  tr/min

→ Charges :

1 min 30 d'incorporation (sous agitation) + 3 min de mélange,  $\omega=700$  tr/min

→ BCP poudre ( $\phi=300$   $\mu\text{m}$ ) :

**10 min de mélange,  $\omega=1200$  tr/min** (la moitié du BCP est incorporée au début puis l'autre moitié au bout de 5 minutes)

BCP utilisé :  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$

Nomenclature : **pâte + x% BCP p'**

Ou :

→ BCP granulés (granulés de 3 mm de longueur et 2 mm de diamètre en moyenne) :

**20 min de mélange,  $\omega=1300$  tr/min** (la moitié du BCP est incorporée au début puis l'autre moitié au bout de 10 minutes)

BCP utilisés :  $A^{14}(MD_{37})^{16}$ ,  $A^{26}(MD_{42})^{32}$ ,  $A^{34}(MD_{35})_2^{46}$

Nomenclature : **pâte + x% BCP g'**

Procédés réalisés à température ambiante (bien que la température des pâtes augmente au cours du mélange).

Une augmentation de la température du mélange est générée par l'agitation à vitesse élevée de la pâte visqueuse au cours de la dissolution du BCP. Cet auto-échauffement facilite la dissolution du BCP solide. Dans le cas d'un BCP incorporé sous forme de poudre (10 min de dissolution à 1200 tr/min), la température à cœur est d'environ 60°C en fin de formulation. Dans le cas d'un BCP incorporé sous forme de granulés (20 min de dissolution à 1300 tr/min), la température à cœur des pâtes les plus visqueuses est d'environ 70°C voire 80°C, ce qui est un peu élevé pour ce genre de système (évaporation du styrène, consommation de l'inhibiteur...). Cette température pourrait cependant être réduite par diminution de la vitesse d'agitation (tout en allongeant la durée de mélange), en utilisant un réfrigérant ou en utilisant un autre système de mélange. Néanmoins, la réactivité mesurée au cours du moulage n'est pas significativement différente de celle des pâtes préparées sans échauffement. L'inhibiteur n'a donc pas été consommé de façon conséquente au cours de la formulation. La perte en styrène devrait cependant être supérieure à celle d'un procédé de formulation conventionnel. L'influence de cette perte en styrène sur les propriétés des composites polymérisés est cependant négligée.

Des compounds très bien imprégnés ont pu être réalisés avec ces pâtes dans le malaxeur bras en Z à l'aide du procédé conventionnel de malaxage.

Nomenclatures : **BMC + x% BCP p'**, **BMC + x% BCP g'**

#### ❖ BCP incorporé dans le malaxeur lors de la mise en œuvre du compound BMC

Un BCP incorporé au cours de la mise en œuvre du compound BMC dans le malaxeur peut être incorporé avant ou après les fibres de verre (une fois la pâte introduite dans le malaxeur).

##### Cas d'un BCP incorporé dans le malaxeur avant les fibres de verre

Ce procédé n'a pas été étudié. En pilote BMC, un BCP incorporé sous forme de granulés pourrait bloquer les pales (l'entrefer de 0,5 cm du malaxeur est trop faible). Le BCP peut cependant être incorporé sous forme de poudre ou dissous dans du styrène. Un malaxeur étant par sa géométrie plus adapté qu'un système disperseur / seau pour homogénéiser un système très visqueux, cette méthode d'incorporation du BCP présente un certain intérêt même si elle n'a pas été étudiée.

##### Procédé d'incorporation du BCP : solution BCP/St incorporée dans le malaxeur après les fibres de verre

Le procédé conventionnel de mise en œuvre des compounds BMC est légèrement adapté afin de permettre l'incorporation de la solution BCP/St :

→ Pâte :

Une pâte sans BCP (pâte 0%) très fluide et préparée de façon conventionnelle est déversée dans le malaxeur.

→ Fibres de verre :

1 min d'incorporation des fibres de verre dans la pâte (sous malaxage) + 2 min de malaxage,  $\omega=25$  tr/min

→ BCP/St :

30 s d'incorporation + 2 min 30 de malaxage,  $\omega=25$  tr/min

Procédé réalisé à température ambiante. BCP utilisé : A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup>

Nomenclature : **BMC + x% BCP''**

Un compound homogène en termes de viscosité et logiquement très bien imprégné a pu être réalisé à l'aide de ce procédé.

##### Cas d'un BCP solide incorporé pur dans le malaxeur après les fibres de verre

Ce procédé n'a pas été testé dans cette étude. Il paraît cependant difficile de dissoudre relativement rapidement un BCP solide dans un compound BMC rendu très visqueux par la présence de fibres de verre entrelacées et imprégnées.

#### **IV.8.2. Incorporation d'un additif BCP en procédé SMC**

L'incorporation du BCP lors de la mise en œuvre du compound SMC étant relativement compliquée, cet additif est introduit lors de la formulation de la pâte. En pilote SMC, le BCP est donc incorporé

dans le disperseur. A l'échelle industrielle, ce dernier peut être incorporé dans le mélangeur principal ou dans le mélangeur SMC.

Les contraintes rhéologiques des procédés SMC pilote et industriel sont identiques. Si la viscosité de la pâte + BCP est inférieure à 200 Pa.s à 25°C ( $|\eta^*|$  à 1 rd/s), le BCP peut être incorporé sans avoir besoin d'équiper la chaîne de production d'un système de chauffe. Si en revanche la viscosité de la pâte + BCP est supérieure à 200 Pa.s à 25°C, le procédé doit être chauffé à une température à laquelle la viscosité de la pâte devienne inférieure à cette valeur. En procédé industriel, il est alors préférable d'incorporer le BCP au niveau du mélangeur SMC afin d'éviter d'avoir à chauffer le procédé en amont (préparation et acheminement de la pâte jusqu'au mélangeur SMC). Dans ce cas, l'ensemble du procédé SMC, du mélangeur SMC jusqu'aux calandres à l'échelle industrielle, ou du disperseur jusqu'aux calandres à l'échelle pilote, devrait idéalement être chauffé pour permettre un acheminement aisé de la pâte jusqu'aux racles, la formation de films de pâte de qualité et une bonne imprégnation des fibres de verre.

Un seul compound SMC additivé de BCP a été réalisé dans ce travail à l'échelle pilote : le compound **SMC + 25% A<sup>21</sup>(MD<sub>31</sub>)<sub>2</sub><sup>11</sup> p'**. Ce compound a été réalisé dans le cadre de l'étude du mûrissement par la nanostructuration. Il est comparé au compound de référence SMC + 15% PVAc + 3 pcr MK25 dont la mise en œuvre a été décrite en partie IV.7.2. Les différents résultats concernant la tenue mécanique de ces compounds et l'imprégnation des fibres de verre notamment, sont détaillés dans le septième chapitre.

L'incorporation d'une poudre de BCP après les charges lors de la formulation de la pâte semble être le procédé le plus simple et le plus efficace pour introduire un BCP dans un compound SMC. Le BCP commercial A<sup>21</sup>(MD<sub>31</sub>)<sub>2</sub><sup>11</sup>, disponible en grande quantité sous la forme d'une poudre de 300 µm de granulométrie, est utilisé à cet effet. La pâte + 25% A<sup>21</sup>(MD<sub>31</sub>)<sub>2</sub><sup>11</sup> p' est préparée à l'échelle pilote SMC à l'aide du procédé d'incorporation du BCP correspondant utilisé en pilote BMC (voir partie IV.8.1).

La pâte + 25% A<sup>21</sup>(MD<sub>31</sub>)<sub>2</sub><sup>11</sup> p' est trop visqueuse pour permettre la mise en œuvre d'un compound SMC de manière conventionnelle à température ambiante ( $|\eta^*| > 200$  Pa.s à 25°C et 1 rd/s). Une température de 60°C est donc considérée, température jugée maximale compte tenu de la volatilité du styrène et de la réactivité du système (le taux de BCP a été déterminé de façon à trouver un compromis entre fluidité de la pâte à 60°C et effet mûrissement à 25°C). Il n'est pas nécessaire de chauffer la pâte car cette dernière bénéficie d'un auto-échauffement au cours de la dissolution du BCP sous agitation à température ambiante. La pâte atteint en fin de dissolution une température d'environ 60°C et est alors immédiatement versée dans les réservoirs des racles. Le procédé SMC pilote utilisé (société MCR) n'étant pas chauffant, la température de la pâte refroidit très vite une fois versée dans les racles, ce qui rend compliquées la formation des films de pâtes et l'imprégnation des fibres de verre. Afin de favoriser l'imprégnation, la distance d'interpénétration des lignes de calandrage (d en **Figure IV.8**) a été augmentée de 6 à 7cm (valeur maximale). La tension du tapis passant entre les calandres a également été augmentée, via une augmentation de la pression du vérin de 3 à 5 bar (valeur maximale).

## IV.9. Elaboration des composites BMC et SMC

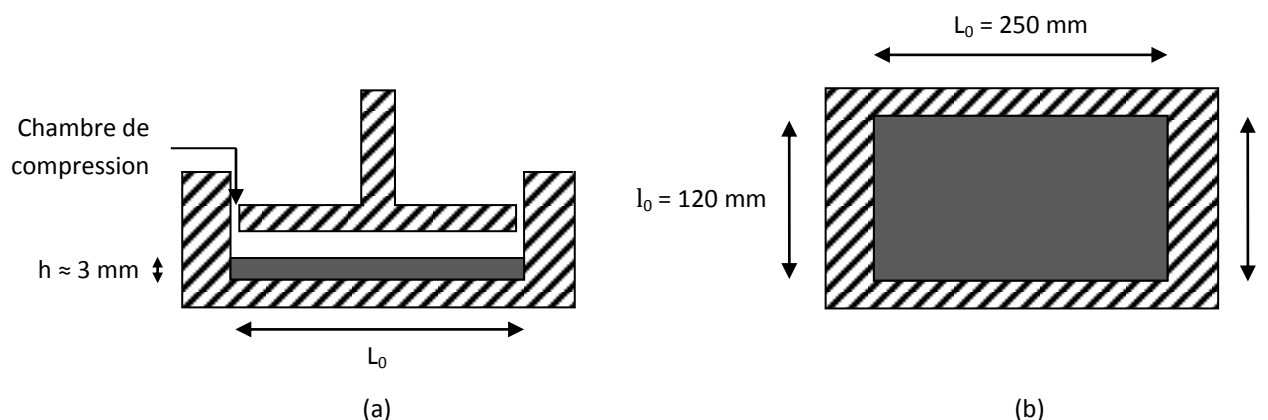
Les composites BMC sont moulés par compression sous forme de petites plaques pour caractériser le retrait, les propriétés mécaniques et la morphologie des composites renforcés. Quelques plaques BMC et SMC de grandes dimensions sont également moulées afin de caractériser la qualité d'aspect de quelques systèmes. La pression exercée sur le compound au cours du moulage, ainsi que la formulation adaptée de ce dernier permettent l'obtention de plaques non fissurées polymérisées rapidement, ce qui est indispensable en production industrielle.

### IV.9.1. Système d'amorçage et cycle de polymérisation des composites

**1,5 pcr** d'amorceur **TBEC** est incorporé dans chaque compound BMC et SMC étudié. Le cycle de polymérisation utilisé pour le moulage des composites est de **3 min à 160°C**. Afin d'optimiser le taux de conversion, une durée et une température de polymérisation relativement élevées furent choisies parmi celles utilisées en production industrielle

### IV.9.2. Moulage par compression des composites BMC

Cinq plaques de dimensions  $250 \times 120 \times 3 \text{ mm}^3$  sont moulées pour chaque système BMC étudié dans une presse Reaktometer équipée d'un système de moulage par compression schématisé en **Figure IV.9**.



**Figure IV.9.** Représentation schématique, après polymérisation, du procédé de moulage par compression de composites BMC (■) de dimensions  $L \times l \times h$  dans le moule métallique (▣) de surface  $L_0 \times l_0 = 250 \times 120 \text{ mm}^2$  d'une presse Reaktometer ; en vue de profil (a) et en vue de dessus (b).

Une boule de compound d'environ 200g est déposée dans la partie creuse du moule (la matrice) pour chaque plaque réalisée. Le poinçon est ensuite actionné, ce qui entraîne le fluage et la polymérisation du compound à **60 bar** pendant **3 min à 160°C**. La pression appliquée sur la matière est contrôlée par un capteur présent sur le poinçon. La chambre de compression, matérialisée par l'écart entre la matrice et le poinçon moule fermé, permet l'évacuation de l'air présent dans le

compound lors de la fermeture du moule. L'entrefer de 0,1 mm est suffisamment faible pour permettre à des compounds de viscosités classiques à 160°C d'être comprimés à 60 bar sans perte significative de matière. Certains compounds étudiés dans cette étude sont cependant relativement fluides (compounds contenant moins de 10% d'additif) et quelques grammes de pâte ont été évacués par la chambre de compression au cours de leur moulage. Les composites résultants ont un taux en fibres de verre légèrement supérieur, ce qui ne devrait pas avoir d'influence significative sur leur module d'élasticité mais pourrait améliorer légèrement leur résistance à la rupture. Ces variations du taux de fibres de verre sont néanmoins négligées.

#### Réactivité et taux de conversion des composites BMC

Le poinçon est équipé d'une sonde en température qui permet de suivre l'évolution de la température du compound au cours de sa polymérisation. La réactivité est caractérisée par les temps  $t_1$  et  $t_2$ ,  $t_1$  étant le temps au départ de l'exothermie (la température augmente brusquement) et  $t_2$  le temps au pic de température. Les différences de réactivité entre les différents systèmes BMC étudiés sont minimales. On trouve en général :

$t_1 \approx 20\text{s}$  avec  $T_{\text{matière}} = 150^\circ\text{C}$

$t_2 \approx 35\text{s}$  avec  $T_{\text{matière}} = 165^\circ\text{C}$

Le **taux de conversion** des composites BMC est d'environ **99,9%**. Ce dernier a été mesuré par DSC sur des systèmes BMC 0% et BMC + 30% add., à l'aide de rampes en température de 25°C à 250°C (10°C/min).

#### Démoulage des composites BMC

Les plaques BMC sont démoulées à 160°C et laissées refroidir à température ambiante. Certains composites contenant 20% ou 30% de BCP dans leur matrice ont présenté une accroche au démoulage. Ce problème a été réglé en appliquant un lubrifiant externe sur le moule. Augmenter le taux de démoulant dans la formulation devrait permettre d'éviter cette opération. Il est cependant difficile d'expliquer pourquoi les plaques additivées de BCP se démoulent moins aisément que les plaques contenant un additif conventionnel P(MMA-co-S) ou PVAc.

#### Aspect des composites BMC

Les composites BMC (ou SMC) ne contiennent pas de bulles d'air en raison de la pression importante appliquée sur le compound au cours de leur moulage.

L'aspect des composites BMC contenant au moins 5% d'additif thermoplastique dans leur matrice est suffisamment bon pour caractériser le retrait et les propriétés mécaniques (pas de fissures).

Les plaques composites non additivées BMC 0% et BMC (50/50) 0% présentent en revanche de petites fissures en raison de la polymérisation rapide de leurs systèmes réactifs non additivés. Le retrait et les propriétés mécaniques de ces composites BMC de référence ne sont donc pas pertinents.

#### **IV.9.3. Moulage par compression de composites BMC et SMC de grandes dimensions pour caractériser la qualité d'aspect**

Quelques grandes plaques BMC et SMC de surface  $700 \times 300 \text{ mm}^2$  et d'environ 3mm d'épaisseur sont moulées par compression à **55 bar** dans une presse TCS pendant **3 min à 160°C**, afin de caractériser de façon rigoureuse la qualité d'aspect de quelques composites. Un moule de grande dimension, présentant de plus un très bon aspect de surface est requis pour analyser cette propriété.

Chaque grande plaque BMC étudiée est moulée à partir d'une boule de compound de 1,2 kg.

Chaque grande plaque SMC étudiée est moulée à partir de 1,2 kg de compound sous forme de flans de surface  $250 \times 325 \text{ mm}^2$  (épaisseur d'environ 1,5 mm). Quatre flans entiers et une moitié de flan sont défilmés, empilés et introduits dans le moule. La surface totale du moule étant de  $2100 \text{ cm}^2$ , le taux de recouvrement du compound SMC est de 39% (61% de la surface du moule se remplit au cours de l'étape de fluage).

##### Démoulage des composites BMC et SMC de grandes dimensions

Les grandes plaques composites sont démoulées à 160°C et laissées refroidir à température ambiante. Le démoulage des composites BMC + 20% A<sup>26</sup> (MD<sub>42</sub>)<sup>32</sup> et SMC + 25% A<sup>21</sup> (MD<sub>31</sub>)<sub>2</sub><sup>11</sup> est relativement difficile malgré l'utilisation d'un lubrifiant externe car la presse TCS ne possède pas d'éjecteurs. Avec les éjecteurs d'une presse industrielle, ainsi qu'une quantité supérieure de démoulant dans la formulation, ce problème de démoulage devrait pouvoir être résolu.

##### Qualité d'aspect des composites BMC et SMC de grandes dimensions

La qualité d'aspect (tendu de surface) des plaques composites de grandes dimensions est déterminée par la méthode visuelle décrite au deuxième chapitre. Elle est notée LS (low shrink), LP (low profile) ou classe A, par ordre croissant de qualité d'aspect.



## **CHAPITRE V**

# **CARACTÉRISATION DE MATRICES CONVENTIONNELLES ET NANOSTRUCTURÉES**





## V. CARACTÉRISATION DE MATRICES CONVENTIONNELLES ET NANOSTRUCTURÉES

<b>V.1.</b>	<b>Comportement rhéologique des systèmes réactifs</b>	<b>172</b>
V.1.1.	<i>Introduction</i>	172
V.1.2.	<i>Rhéologie des constituants des mélanges réactifs UPR + add.</i>	172
V.1.3.	<i>Rhéologie des mélanges réactifs UPR + add.</i>	175
<b>V.2.</b>	<b>Morphologie et propriétés des matrices UPR + add.</b>	<b>178</b>
V.2.1.	<i>Observations préliminaires</i>	178
V.2.2.	<i>Matrice UPR</i>	179
	a) Morphologie de la matrice UPR	179
	b) Comportement viscoélastique de la matrice UPR : mise en évidence des différentes relaxations	180
	c) Retrait et propriétés mécaniques de la matrice UPR	181
V.2.3.	<i>Influence du système d'amorçage</i>	182
V.2.4.	<i>Matrices conventionnelles vs. matrices nanostructurées</i>	184
	a) Morphologie des matrices UPR + add.	184
	b) Comportement viscoélastique des matrices UPR + add.	188
	c) Retrait et propriétés mécaniques des matrices UPR + add.	191
V.2.5.	<i>Influence du type de BCP dans les matrices</i>	196
	a) Morphologie des matrices UPR + BCP	196
	b) Comportement viscoélastique des matrices UPR + BCP	199
	c) Retrait et propriétés mécaniques des matrices UPR + BCP	202
V.2.6.	<i>Influence du taux de styrène du réseau polyester et de la température de polymérisation des matrices</i>	204
	a) Introduction	204
	b) Influence du taux de styrène et de la température de polymérisation sur la nanostructuration des matrices	205
	c) Influence du taux de styrène sur le comportement viscoélastique des matrices	208
	d) Influence du taux de styrène sur le retrait et les propriétés mécaniques des matrices	210
<b>V.3.</b>	<b>Conclusion</b>	<b>214</b>

Ce chapitre se concentre sur l'étude des matrices UPR + add. des composites BMC et SMC. Il devrait permettre, au-delà de son intérêt fondamental, de mieux comprendre les résultats observés en systèmes chargés et renforcés par des fibres de verre.

Le comportement rhéologique de la résine UP, de solutions d'additifs dans le styrène et de mélanges réactifs UPR + add. est tout d'abord étudié. Des systèmes réactifs UPR + BCP potentiellement nanostructurés sont comparés à des systèmes réactifs conventionnels additivés de PVAc. La morphologie et les propriétés (comportement viscoélastique, retrait et propriétés mécaniques) de différentes matrices sont ensuite discutées. Des matrices nanostructurées sont comparées à des matrices conventionnelles additivées de PVAc ou de P(MMA-co-S). L'influence du type de BCP et du taux de styrène sur la morphologie et les propriétés des matrices est examinée. L'influence de la température de polymérisation sur la qualité de la nanostructuration est également déterminée. Hormis cette étude sur la définition de la nanostructuration où la température de polymérisation est abaissée à 40°C, toutes les **matrices** étudiées sont **polymérisées à 90°C** à une pression voisine de la **pression atmosphérique** (la polymérisation étant achevée par des post-cuissons à 120°C et 180°C).

## V.1. Comportement rhéologique des systèmes réactifs

### V.1.1. Introduction

Le comportement rhéologique en cisaillement à 25°C des résines UP, de solutions d'additifs dans le styrène, ainsi que de mélanges réactifs UPR + add. est étudié. Les propriétés rhéologiques en fréquence sont également fournies.

En procédé industriel BMC ou SMC, la résine UP et les solutions d'additifs doivent être relativement fluides pour être dosées. Le comportement rhéologique des mélanges réactifs UPR + add. peut par ailleurs fournir une indication sur celui des pâtes chargées correspondantes. Les pâtes doivent être relativement fluides pour imprégner correctement les fibres de verre en procédé SMC (cisaillement estimé à  $1,5 \text{ s}^{-1}$  dans le système de calandrage). En procédé BMC, le malaxeur permet d'obtenir une bonne imprégnation des fibres avec des pâtes éventuellement très visqueuses (cisaillement estimé à  $26 \text{ s}^{-1}$ ), mais en procédé industriel la viscosité des pâtes doit être suffisamment faible pour que ces dernières soient acheminées par écoulement jusqu'au malaxeur. En procédés BMC et SMC conventionnels, le dosage des composés liquides, l'acheminement de la pâte et l'imprégnation des fibres de verre sont effectués à température ambiante.

Deux BCP ont été sélectionnés pour cette étude rhéologique : le BCP caoutchoutique  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  et le BCP solide  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$ . Les systèmes à base de BCP sont comparés aux systèmes conventionnels à base de PVAc. Les systèmes macroséparés tels que les mélanges réactifs UPR + P(MMA-co-S) n'ont pas pu être caractérisés rhéologiquement, leur décantation étant trop rapide par rapport à la durée de l'expérience.

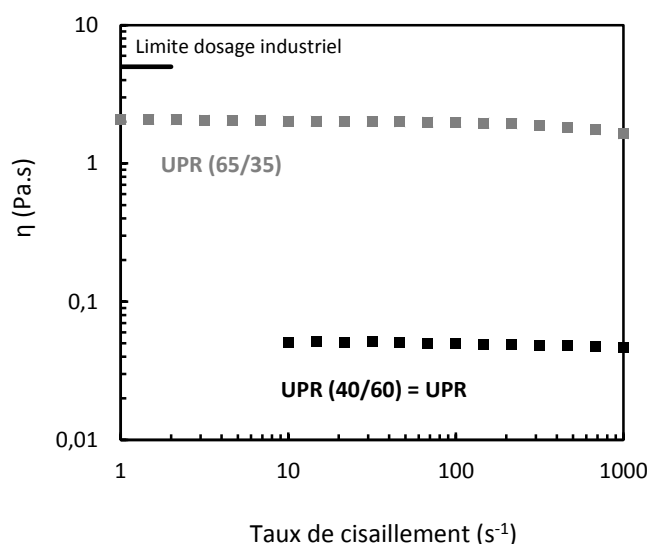
### V.1.2. Rhéologie des constituants des mélanges réactifs UPR + add.

Les systèmes réactifs UPR + add. sont parfois réalisés par mélange de résine UPR (40/60) et d'additif pur, mais sont le plus souvent obtenus par mélange de résine UPR (65/35) et d'une solution d'additif dans le styrène.

On rappelle que la **viscosité limite de dosage industriel des composés liquides** de la société MCR a été évaluée à **5,0 Pa.s** ( $|\eta^*|$  à 1 rd/s, procédé conventionnel à 25°C).

#### ❖ Comportement rhéologique des résines UP

L'évolution de la viscosité avec le taux de cisaillement de la résine commerciale UPR (65/35) et de la résine de référence UPR (40/60) est présentée en **Figure V.1**. Le **Tableau V.1** expose les valeurs de  $G''$  et  $|G^*|$  à 1 rd/s, ainsi que les viscosités en écoulement à faible taux de cisaillement ( $T=25^\circ\text{C}$ ).



**Figure V.1.** Evolution de la viscosité des résines UP avec le taux de cisaillement ( $T=25^\circ\text{C}$ ).

Résines UP	$G''$ (Pa) 1 rd/s	$ G^* $ (Pa) 1 rd/s = $ \eta^* $ (Pa.s)	$\eta$ (Pa.s) 1 $\text{s}^{-1}$ *
UPR (65/35)	2,0	2,0	2,1
UPR (40/60) = UPR	0,05	0,05	0,05
Styrène	-	-	$8 \cdot 10^{-4}$

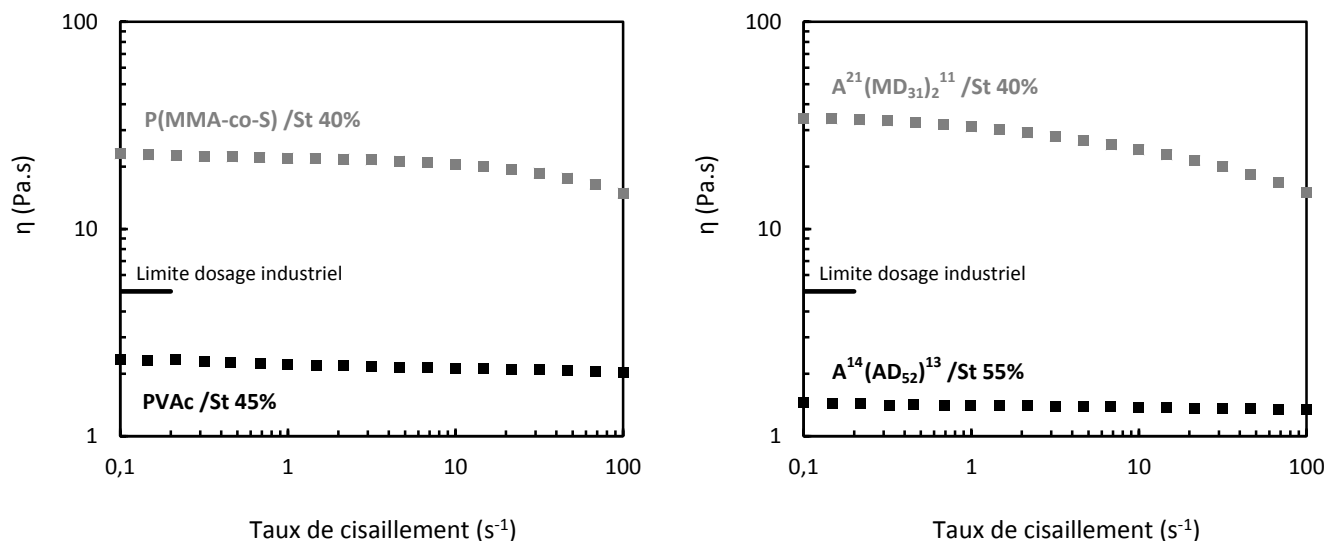
\*  $\dot{\gamma} > 1 \text{ s}^{-1}$  si couple trop faible à  $1 \text{ s}^{-1}$

**Tableau V.1.** Propriétés rhéologiques en fréquence et en écoulement des résines UP ( $T=25^\circ\text{C}$ ).

Les résines UPR (65/35) et UPR (40/60) ont un comportement quasi newtonien, bien qu'une légère rhéofluidification soit visible pour la résine commerciale à 35% de styrène au-delà de  $500 \text{ s}^{-1}$ . Les viscosités mesurées en écoulement à faible taux de cisaillement sont similaires aux viscosités mesurées en fréquence à 1 rd/s. La viscosité de la résine UP diminue de 2 Pa.s à 0,05 Pa.s lorsque le taux de styrène augmente de 35% à 60%. Ces résines sont évidemment suffisamment fluides pour être dosées en procédé industriel à  $25^\circ\text{C}$ .

#### ❖ Comportement rhéologique des additifs en solution dans le styrène

Les profils d'évolution de la viscosité avec le taux de cisaillement de solutions d'additifs (conventionnels et BCP) dans le styrène sont présentés en **Figure V.2**. Le **Tableau V.2** expose les valeurs de  $G''$  et  $|G^*|$  à 1 rd/s, ainsi que les viscosités en écoulement à faible taux de cisaillement ( $T=25^\circ\text{C}$ ). Les viscosités mesurées en fréquence à 1 rd/s sont similaires aux viscosités mesurées en écoulement à faible taux de cisaillement.



**Figure V.2.** Evolution de la viscosité de solutions d'additifs dans le styrène avec le taux de cisaillement ( $T=25^\circ\text{C}$ , solutions notées add./St [add.]).

Solutions d'additifs dans le styrène	$G''$ (Pa) 1 rd/s	$ G^* $ (Pa) 1 rd/s $=  \eta^* $ (Pa.s)	$\eta$ (Pa.s) 0,1 s <sup>-1</sup>
PVAc /St 45%	2,2	2,2	2,4
P(MMA-co-S) /St 40%	24	24	23
A <sup>14</sup> (AD <sub>52</sub> ) <sup>13</sup> /St 55%	1,5	1,5	1,5
A <sup>21</sup> (MD <sub>31</sub> ) <sub>2</sub> <sup>11</sup> /St 40%	33	34	34

**Tableau V.2.** Propriétés rhéologiques en fréquence et en écoulement de solutions d'additifs dans le styrène ( $T=25^\circ\text{C}$ , solutions notées add./St [add.]).

Les solutions à 40% de P(MMA-co-S) et 40% de A<sup>21</sup>(MD<sub>31</sub>)<sub>2</sub><sup>11</sup> dans le styrène présentent un comportement rhéofluidifiant. Elles sont trop visqueuses pour être dosées industriellement à 25°C. La solution P(MMA-co-S) /St utilisée industriellement par la société MCR est pour cette raison concentrée à seulement 32% d'additif (une solution concentrée à 40% d'additif a été préparée dans cette étude afin d'étudier des matrices UPR + add. contenant jusqu'à 20% d'additif). Ces solutions pourraient cependant être dosées industriellement à 60°C (voir **Tableau IV.2**), une ligne chauffante de dosage étant alors nécessaire.

Les solutions à 45% de PVAc et 55% de  $A^{14}(AD_{52})^{13}$ , plus fluides, ont un comportement quasi newtonien et sont dosables industriellement à 25°C. Le contrôle de la masse molaire moyenne et de la polydispersité par NMP est un avantage considérable car la faible masse molaire du BCP  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  et son faible indice de polydispersité contribuent à la faible viscosité de la solution  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  /St 55%.  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  possède une masse molaire moyenne plus faible que  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  mais la présence de motifs BA au lieu de motifs MMA dans le bloc statistique joue également un rôle très important sur la faible viscosité de sa solution concentrée [ $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  est solide à température ambiante alors que  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  est caoutchoutique].

Si l'on classe l'ensemble des BCP étudiés par ordre croissant des viscosités à 25°C de leurs solutions à 40% dans le styrène, on obtient :

$$A^{14}(AD_{24})^{14} < A^{14}(AD_{52})^{13} < A^{14}(MD_{37})^{16} < A^{26}(MD_{42})^{32} < A^{21}(MD_{31})_2^{11} < A^{34}(MD_{35})_2^{46}$$

la solution  $A^{26}(MD_{42})^{32}$  /St 40% étant dosable industriellement à 25°C ( $|\eta^*| < 5,0$  Pa.s à 1 rd/s) et la solution  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  /St 40% étant non dosable à cette température ( $|\eta^*| > 5,0$  Pa.s).

Plus la viscosité et la masse molaire moyenne du BCP sont élevées, plus la viscosité de sa solution dans le styrène est importante.

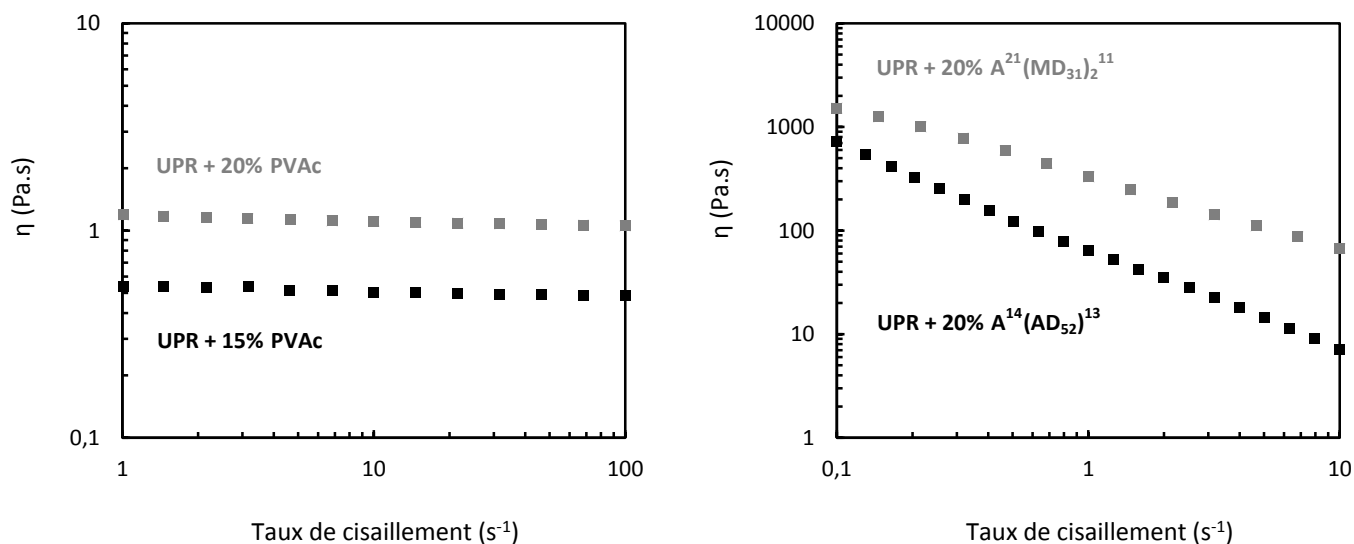
### V.1.3. Rhéologie des mélanges réactifs UPR + add.

Les profils d'évolution de la viscosité avec le taux de cisaillement de mélanges réactifs UPR + add. sont présentés en **Figure V.3**. Le **Tableau V.3** expose les valeurs de  $G'$ ,  $G''$  et  $|G^*|$  à 1 rd/s, ainsi que les viscosités en écoulement à faible taux de cisaillement ( $T=25^\circ\text{C}$ ).

Les mélanges réactifs contenant jusqu'à 20% de PVAc, connus pour être à l'état miscible, sont très fluides et ont un comportement quasi newtonien (**Figure V.3**). Les systèmes réactifs additivés de 20% de BCP sont en revanche beaucoup plus visqueux (500 à 1000 fois plus) et présentent un caractère rhéofluidifiant très prononcé (le taux de cisaillement de  $0,1 \text{ s}^{-1}$  n'est pas suffisamment faible pour atteindre la viscosité au plateau des systèmes UPR + BCP étudiés). La viscosité importante de ces systèmes réactifs pourrait compliquer l'incorporation des BCP en procédés industriels BMC et SMC mais il convient cependant de considérer plutôt le comportement rhéologique des pâtes à ce niveau (voir partie VI.1). Les masses molaires moyennes en poids des additifs sont d'environ 43 000 g/mol pour  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  et 116 000 g/mol pour le PVAc et  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$ . Les différences de viscosités observées entre les systèmes additivés de PVAc et les systèmes additivés de BCP ne proviennent donc ni de la viscosité à l'état pur de l'additif (le PVAc est solide à 25°C), ni de sa masse molaire. Ces différences rhéologiques sont donc a priori dues à des différences morphologiques, la nanostructuration étant certainement à l'origine de l'importante viscosité des systèmes réactifs UPR + BCP étudiés et de leur comportement rhéofluidifiant marqué.

Le **Tableau V.3** montre par ailleurs que les systèmes réactifs UPR + BCP étudiés ont un caractère élastique prédominant ( $G' > G''$  à 1 rd/s), à la différence des mélanges UPR + PVAc qui sont essentiellement visqueux. Les mélanges réactifs UPR + 20% BCP forment des gels à la fréquence de sollicitation considérée (1 rd/s). Cette élasticité marquée est attribuée à l'organisation de micelles en réseau, ce qui explique le comportement rhéofluidifiant observé (déstructuration du réseau sous cisaillement). La **concentration critique de gélification (CGC)** est donc **inférieure à 20% de BCP** et la **température de transition ordre-désordre ( $T_{ODT}$ )** des mélanges UPR + 20% BCP **supérieure à 25°C**. Le

gonflement des cœurs micellaires PBA par le styrène pourrait avoir engendré une diminution de la CGC, ainsi qu'une augmentation de la viscosité des systèmes réactifs nanostructurés. L'évolution des propriétés rhéologiques avec la fréquence du mélange réactif UPR + 20%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  est présentée en **Figure VII.5**.



**Figure V.3.** Evolution de la viscosité de mélanges réactifs UPR + x% add. avec le taux de cisaillement ( $T=25^\circ C$ ).

Systèmes réactifs UPR + x% add.	$G'$ (Pa) 1 rd/s	$G''$ (Pa) 1 rd/s	$ G^* $ (Pa) 1 rd/s $=  \eta^* $ (Pa.s)	$\tan \delta^{-1}$ 1 rd/s	$\eta$ (Pa.s) $0,1 s^{-1}^*$
UPR + 15% PVAc	-	0,54	0,55	-	0,54
UPR + 20% PVAc	-	1,2	1,2	-	1,2
UPR + 20% $A^{14}(AD_{52})^{13}$	360	100	370	3,5	720
UPR + 20% $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$	1350	490	1440	2,8	1500

\*  $\dot{\gamma} > 0,1 s^{-1}$  si couple trop faible à  $0,1 s^{-1}$

**Tableau V.3.** Propriétés rhéologiques en fréquence et en écoulement de mélanges réactifs UPR + x% add. ( $T=25^\circ C$ ).

Les BCP  $A^{14}(MD_{37})^{16}$ ,  $A^{26}(MD_{42})^{32}$  et  $A^{34}(MD_{35})_2^{46}$  forment également des gels UPR + 20% BCP de viscosités élevées à température ambiante. En revanche le système UPR + 20%  $A^{14}(AD_{24})^{14}$  est relativement fluide, à l'instar des mélanges réactifs conventionnels à base de PVAc et de P(MMA-co-S).

Si on classe l'ensemble des BCP par ordre croissant des viscosités à  $25^\circ C$  des mélanges UPR + 20% BCP, on obtient :  $A^{14}(AD_{24})^{14} < A^{14}(AD_{52})^{13} < A^{14}(MD_{37})^{16} < A^{21}(MD_{31})_2^{11} < A^{26}(MD_{42})^{32} < A^{34}(MD_{35})_2^{46}$ . Plus la viscosité et la masse molaire moyenne du BCP sont élevées, plus la viscosité du mélange réactif UPR + BCP est importante. Mais la morphologie du mélange réactif a également une influence considérable sur sa viscosité, la nanostructuration pouvant conduire à une forte augmentation de cette dernière.

### Transparence / opacité des mélanges réactifs UPR + add.

Si le cas relativement rare de l'« index matching » n'est pas considéré, la transparence d'un système témoigne de la présence d'une seule et unique phase, à moins que les domaines ségrégés soient suffisamment petits de façon à ce que la diffusion de la lumière soit négligeable (il faut en général une taille inférieure à 100 nm). Par conséquent, un mélange miscible ou nanostructuré apparaît transparent alors qu'un système macroséparé apparaît plutôt translucide ou opaque.

Les additifs et le polyester insaturé étant miscibles avec le styrène à 25°C aux taux étudiés, les solutions add./St et les résines UP sont transparentes à cette température.

Considérons à présent le cas de mélanges réactifs UPR + add. (UP/St/add.) contenant 5% à 30% d'additif. Le PVAc et le PDMA sont miscibles dans la résine UP à 25°C et conduisent donc à des mélanges réactifs transparents. En revanche, le P(MMA-co-S), le PMMA et le PBA sont immiscibles dans la résine à température ambiante. Ces trois polymères conduisent donc à des mélanges macroséparés, translucides et susceptibles de décanter (présence d'une phase riche en additif et d'une phase riche en polyester insaturé). En ce qui concerne les systèmes UPR + BCP, cinq BCP parmi les six étudiés conduisent à des systèmes réactifs transparents. La transparence des systèmes UPR + BCP témoigne de la nanostructuration du BCP (ségrégation du bloc PBA et miscibilité du bloc statistique dans la résine) ou de la miscibilité de chacun des blocs dans la résine. Le BCP A<sup>14</sup>(AD<sub>24</sub>)<sup>14</sup> conduit en revanche à des systèmes translucides qui décantent.

L'aspect des systèmes réactifs UPR + add. en termes de transparence et d'opacité est récapitulé dans le **Tableau V.4**.

### Morphologie des mélanges réactifs UPR + add.

La morphologie des systèmes réactifs peut être observée par microscopie TEM mais un microscope permettant des observations à froid est alors nécessaire (cryo-TEM). Cette technique n'est pas utilisée dans cette étude. Le comportement rhéologique et l'aspect des mélanges réactifs en termes de transparence et d'opacité sont donc utilisés afin d'estimer le type de morphologie de ces systèmes.

Considérons le comportement rhéologique et l'aspect (en termes de transparence et d'opacité) de mélanges réactifs UPR + x% add. à 25°C (5% à 30% d'additif thermoplastique).

- Les systèmes à l'état miscible sont transparents et relativement fluides : cas des mélanges à base de PVAc (et de la résine UP non additivée).
- Les systèmes macroséparés sont translucides, relativement fluides et décantent en quelques minutes : cas des mélanges à base de P(MMA-co-S) et de A<sup>14</sup>(AD<sub>24</sub>)<sup>14</sup>. Ce BCP ne possède pas suffisamment de motifs DMA pour assurer la miscibilité du bloc statistique dans la résine UP.
- Enfin, les systèmes UPR + BCP transparents, de fortes viscosités et présentant une élasticité marquée ( $G' > G''$ ), sont a priori des systèmes nanostructurés avec  $T_{ODT} > 25^\circ\text{C}$  : cas des mélanges à base de BCP A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup>, A<sup>14</sup>(MD<sub>37</sub>)<sup>16</sup>, A<sup>21</sup>(MD<sub>31</sub>)<sub>2</sub><sup>11</sup>, A<sup>26</sup>(MD<sub>42</sub>)<sup>32</sup> et A<sup>34</sup>(MD<sub>35</sub>)<sub>2</sub><sup>46</sup> à partir d'environ 20% de BCP. Ces mélanges réactifs nanostructurés restent homogènes au cours du temps (pas de décantation).



Ces systèmes réactifs à l'état de gel nanostructuré à 25°C peuvent être intéressants pour une application telle que le mûrissement des compounds SMC. La température de transition ordre-désordre ( $T_{ODT}$ ) de ces systèmes peut être déterminée par le croisement de  $G'$  et  $G''$  au cours d'une rampe en température (les BCP  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  et  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  sont étudiés en **Figure VII.6**).

Un mélange de trois composés fluides comme la résine UPR (65/35), le styrène et la solution  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  /St 55%, qui ont tous une viscosité inférieure à 2 Pa.s avec  $G'' \gg G'$  (à 25°C et 1 rd/s), conduit à un mélange UPR + 20%  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  de viscosité égale à 370 Pa.s avec  $G' > G''$ . Ce phénomène est un argument de plus en faveur de la nanostructuration du système réactif.

## V.2. Morphologie et propriétés des matrices UPR + add.

La morphologie des matrices est décrite par microscopie TEM, l'évolution de leur comportement viscoélastique avec la température venant étayer l'observation des clichés. La compensation du retrait, le module d'élasticité et la résistance à la rupture (en flexion statique et en choc) des matrices sont ensuite étudiés. En ce qui concerne la résistance à la rupture, seule l'énergie de rupture est discutée. Les valeurs de contrainte et de déformation à la rupture en flexion statique sont cependant consultables en **Annexe 3**, les principales propriétés caractérisées y étant répertoriées.

La matrice UPR est étudiée dans un premier temps en tant que référence non additivée. Les matrices conventionnelles additivées de PVAc et de P(MMA-co-S) sont ensuite comparées à des matrices nanostructurées par le BCP  $A^{14}(AD_{52})^{13}$ . L'influence du type de BCP et du taux de styrène du réseau polyester est étudiée par la suite. L'influence de la température de polymérisation sur la qualité de la nanostructuration est également déterminée.

Le réseau polyester principalement étudié est le réseau UPR (40/60) AM/PG/NPG, noté plus simplement UPR. Son rapport molaire d'insaturations  $r_1$  (C=C styrène / C=C UP) est de 2,3. Au cours de l'étude sur l'influence du taux de styrène, on s'intéresse également aux réseaux UPR (50/50) et UPR (65/35), leurs rapports molaires d'insaturations étant respectivement de 1,5 et de 0,8.

### V.2.1. Observations préliminaires

L'aspect (en termes de transparence et d'opacité) des matrices UPR + add. est exposé en **Tableau V.4**. L'aspect des mélanges réactifs correspondants, discuté en partie V.1.3, est rappelé.

#### Transparence / opacité des matrices UPR + add.

L'aspect des matrices fournit un premier indice sur leur type de morphologie avant l'observation des clichés TEM.

Les systèmes réactifs UPR + BCP transparents restent transparents après polymérisation. La morphologie des matrices correspondantes est donc de type miscible ou nanostructuré.

Les polymères ayant des paramètres de solubilité suffisamment proches pour être miscibles entre eux (comme le PDMA et le réseau polyester) n'étant pas très fréquents, les matrices contenant un additif conventionnel sont généralement macroséparées. Dans le cas du PVAc où le mélange réactif est miscible et donc transparent, on observe une opacification en cours de polymérisation qui

confirme la macroséparation de phase. Dans le cas de mélanges réactifs macroséparés [cas des additifs P(MMA-co-S) et A<sup>14</sup>(AD<sub>24</sub>)<sup>14</sup>], l'aspect translucide est conservé au cours de la polymérisation, ce qui traduit une conservation de la macroséparation de phase même si la morphologie peut avoir quelque peu évolué. Ces matrices translucides sont moins opaques que les matrices à base de PVAc, leur macroséparation de phase étant certainement plus grossière. Ce résultat pourrait également être dû à une différence moins importante d'indice de réfraction entre les phases.

Additif	Transparence / opacité des mélanges réactifs UPR + x% add. (T=25°C)	Transparence / opacité des matrices UPR + x% add.
Sans additif (UPR)	Transparent	Transparent
PVAc	Transparent	<b>Opaque</b>
P(MMA-co-S)	<b>Translucide</b>	<b>Translucide</b>
A <sup>14</sup> (AD <sub>24</sub> ) <sup>14</sup>	<b>Translucide</b>	<b>Translucide</b>
A <sup>14</sup> (AD <sub>52</sub> ) <sup>13</sup>	Transparent	Transparent
A <sup>14</sup> (MD <sub>37</sub> ) <sup>16</sup>	Transparent	Transparent
A <sup>26</sup> (MD <sub>42</sub> ) <sup>32</sup>	Transparent	Transparent
A <sup>34</sup> (MD <sub>35</sub> ) <sub>2</sub> <sup>46</sup>	Transparent	Transparent
A <sup>21</sup> (MD <sub>31</sub> ) <sub>2</sub> <sup>11</sup>	Transparent	Transparent

**Tableau V.4.** Transparence / opacité des mélanges réactifs UPR + x% add. et des matrices correspondantes [pour des taux en additif thermoplastique de 5% à 20% dans le cas du PVAc et du P(MMA-co-S), et de 10% à 30% dans le cas des BCP].

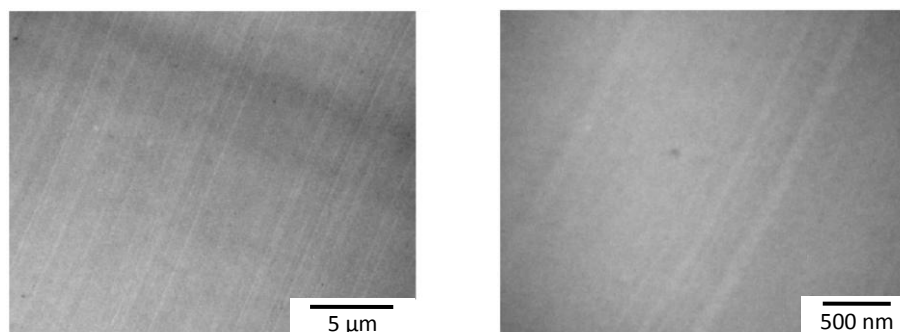
### V.2.2. Matrice UPR

Il convient pour commencer d'exposer la morphologie et les propriétés de la matrice UPR non additivée de référence avant de discuter des matrices contenant un additif thermoplastique. On rappelle que la matrice notée UPR correspond au réseau polyester UPR (40/60).

#### a) Morphologie de la matrice UPR

Les clichés TEM de la matrice UPR exposés en **Figure V.4** ne laissent apparaître aucune inhomogénéité. Le contraste en microscopie TEM n'est pas suffisant pour observer les microgels et les éventuels nodules (amas de microgels) du réseau polyester. En effet, les zones plus ou moins réticulées du réseau UPR, voire éventuellement plus ou moins concentrées en polyester ou en styrène [Hsu *et al.*, 1991], engendrent une diffusion similaire du faisceau d'électrons en microscopie TEM. Yang et Lee sont cependant parvenus à observer les inhomogénéités de réseaux polyester AM/PG par microscopie SEM [Yang *et al.*, 1988] : des nodules d'environ 2 µm sont observés aux taux élevés en styrène ( $r_1 > 2$ ), le réseau apparaissant en revanche homogène aux faibles taux de styrène ( $r_1 \approx 1$ ). Cependant de telles observations ne peuvent être obtenues avec des réseaux complètement

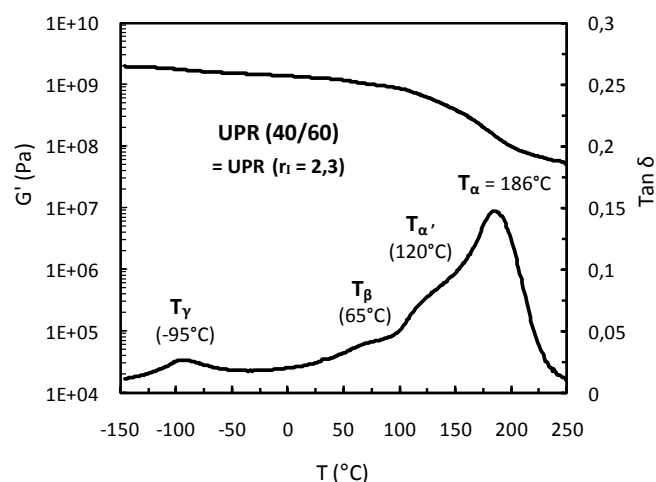
polymérisés (le taux de conversion des réseaux étudiés par ces auteurs est compris entre 45% et 70% et les observations SEM sont effectuées après lavage de la partie soluble dans le dichlorométhane).



**Figure V.4.** Photographies TEM du réseau UPR (40/60) ( $r_1 = 2,3$ ).

### b) Comportement viscoélastique de la matrice UPR : mise en évidence des différentes relaxations

Le comportement viscoélastique de la matrice UPR en fonction de la température, caractérisé par analyse thermomécanique dynamique (DMTA), est présenté en **Figure V.5**.



**Figure V.5.** Evolution avec la température du module  $G'$  et du facteur de perte  $\tan \delta$  du réseau UPR (40/60) AM/PG/NPG (torsion rectangulaire, 3°C/min, 1Hz).

Quatre relaxations apparaissent sur le thermogramme viscoélastique de notre réseau UPR (40/60) AM/PG/NPG :  $\gamma$  à -95°C,  $\beta$  à 65°C,  $\alpha$  à 186°C, ainsi qu'une quatrième relaxation nommée  $\alpha'$  à 120°C (les maxima locaux de  $\tan \delta$  étant pris pour la détermination des températures de relaxations). S'il était observable, le plateau caoutchoutique du réseau se situerait après la relaxation  $\alpha$  sur le thermogramme, c'est-à-dire aux températures supérieures à 250°C. Ce plateau n'est cependant pas identifiable car le réseau polyester commence à se dégrader au voisinage de cette température.

La relaxation principale  $\alpha$ , associée à la transition vitreuse, est attribuée au mouvement de l'ensemble du réseau [Cook *et al.*, 1974]. La relaxation secondaire  $\beta$ , toujours observée comme un

épaulement de la relaxation  $\alpha$ , est généralement attribuée à des mouvements locaux de segments polyester [Cook *et al.*, 1974]. La relaxation secondaire  $\gamma$  est associée au mouvement d'un complexe eau-fumarate par Cook et Delatycki [Cook *et al.*, 1975 et 1977], alors que pour Melot il s'agit plutôt de la relaxation du groupe phényle des motifs styrène [Melot *et al.*, 1994].

Le thermogramme de notre réseau UPR (40/60) AM/PG/NPG (**Figure V.5**) est comparable à celui du réseau UPR (69/31) AM/PG étudié par Melot à même fréquence [Melot *et al.*, 1994], à l'exception de la relaxation  $\alpha'$  qui est absente dans ce cas. Le taux de styrène de notre réseau de référence étant beaucoup plus important que celui du réseau étudié par Melot (60% contre 31%), cette relaxation  $\alpha'$  observée à 120°C peut être associée à la relaxation  $\alpha$  d'une phase UPR très riche en styrène (moins densément réticulée) ou d'une phase PS. Cependant, la très nette relaxation observée vers 95°C dans le cas des matrices additivées étant attribuée à la relaxation  $\alpha$  du PS (**Figure V.9**), nous pencherons plutôt pour une **phase UPR riche en styrène**. Cook et Delatycki [Cook *et al.*, 1974] avaient fait varier le taux de styrène d'un réseau polyester de 15% à 70% sans pour autant mettre en évidence cette relaxation  $\alpha'$ . La  $T_\alpha$  des réseaux étudiés par ces auteurs est cependant inférieure à 120°C, leur densité de réticulation étant plus faible (présence de motifs phtalate allongeurs de chaînes).

#### Densité de réticulation du réseau UPR

Les réseaux UPR étant très denses et très hétérogènes, il n'est pas convenable d'estimer leur masse molaire moyenne entre nœuds à l'aide du module d'élasticité au plateau caoutchoutique via la théorie de l'élasticité caoutchoutique. La masse molaire moyenne entre nœuds du réseau idéal (toutes les chaînes sont élastiquement actives, absence de défauts, absence de réactions de cyclisation...) peut cependant être estimée à partir de la composition de la résine UP. Considérons que la totalité des insaturations du polyester et du styrène aient réagi, ce qui est une hypothèse plausible en ce qui concerne notre réseau UPR (40/60) [Yang *et al.*, 2002]. La masse molaire moyenne entre les insaturations du polyester vaut 162 g/mol alors que la masse molaire d'un motif styrène vaut 104 g/mol et il y a 2,3 motifs styrène par motif fumarate d'alkyle dans le réseau ( $r_1 = 2,3$ ). La **masse molaire moyenne entre nœuds** du réseau UPR idéal est donc estimée à environ **200 g/mol**. En ce qui concerne le réseau réel, la masse molaire moyenne entre nœuds devrait être inférieure en raison des réactions de cyclisation.

#### **c) Retrait et propriétés mécaniques de la matrice UPR**

Le retrait linéique et les propriétés mécaniques à température ambiante de la matrice UPR sont présentés en **Figure V.6**.

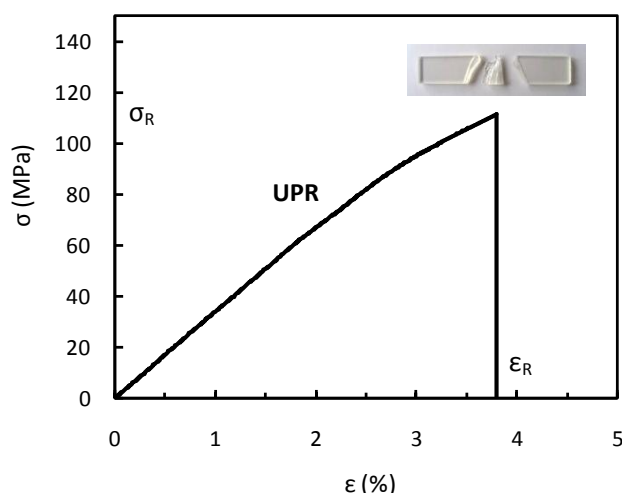
#### Retrait de la matrice UPR

Le **retrait linéique** de la matrice UPR est de **2,6%**, ce qui correspond à un **retrait volumique** d'environ **8%**, valeur classique pour les réseaux polyester.

#### Module de flexion de la matrice UPR

Le **module de flexion** ( $E_f$ ) de la matrice UPR est de **3,7 GPa**, l'ordre de grandeur de ce module étant caractéristique d'un polymère à l'état vitreux.

Matrice UPR (40/60) = UPR	
Retrait linéique	2,6 % ( $\pm 0,3$ )
Module de flexion ( $E_f$ )	3 670 MPa ( $\pm 80$ )
Contrainte à la rupture en flexion ( $\sigma_R$ )	113 MPa ( $\pm 11$ )
Déformation à la rupture en flexion ( $\epsilon_R$ )	3,8 % ( $\pm 0,6$ )
Energie de rupture en flexion ( $W_R$ )	11,5 kJ/m <sup>2</sup> ( $\pm 3,1$ )
Résistance au choc ( $R_{choc}$ )	7,4 kJ/m <sup>2</sup> ( $\pm 1,8$ )



**Figure V.6.** Propriétés du réseau UPR (40/60) AM/PG/NPG à 22°C : retrait linéique, propriétés mécaniques en flexion (module d'élasticité, contrainte à la rupture, déformation à la rupture, énergie de rupture et courbe contrainte-déformation) et résistance au choc.

#### Résistance à la rupture en flexion de la matrice UPR

La **contrainte à la rupture** ( $\sigma_R$ ) de **113 Mpa** et la **déformation à la rupture** ( $\epsilon_R$ ) de **3,8%** du réseau UPR sont du bon ordre de grandeur d'après la fiche technique du fournisseur (DSM). L'**énergie de rupture** ( $W_R$ ) du réseau est de **11,5 kJ/m<sup>2</sup>**.

#### Résistance au choc de la matrice UPR

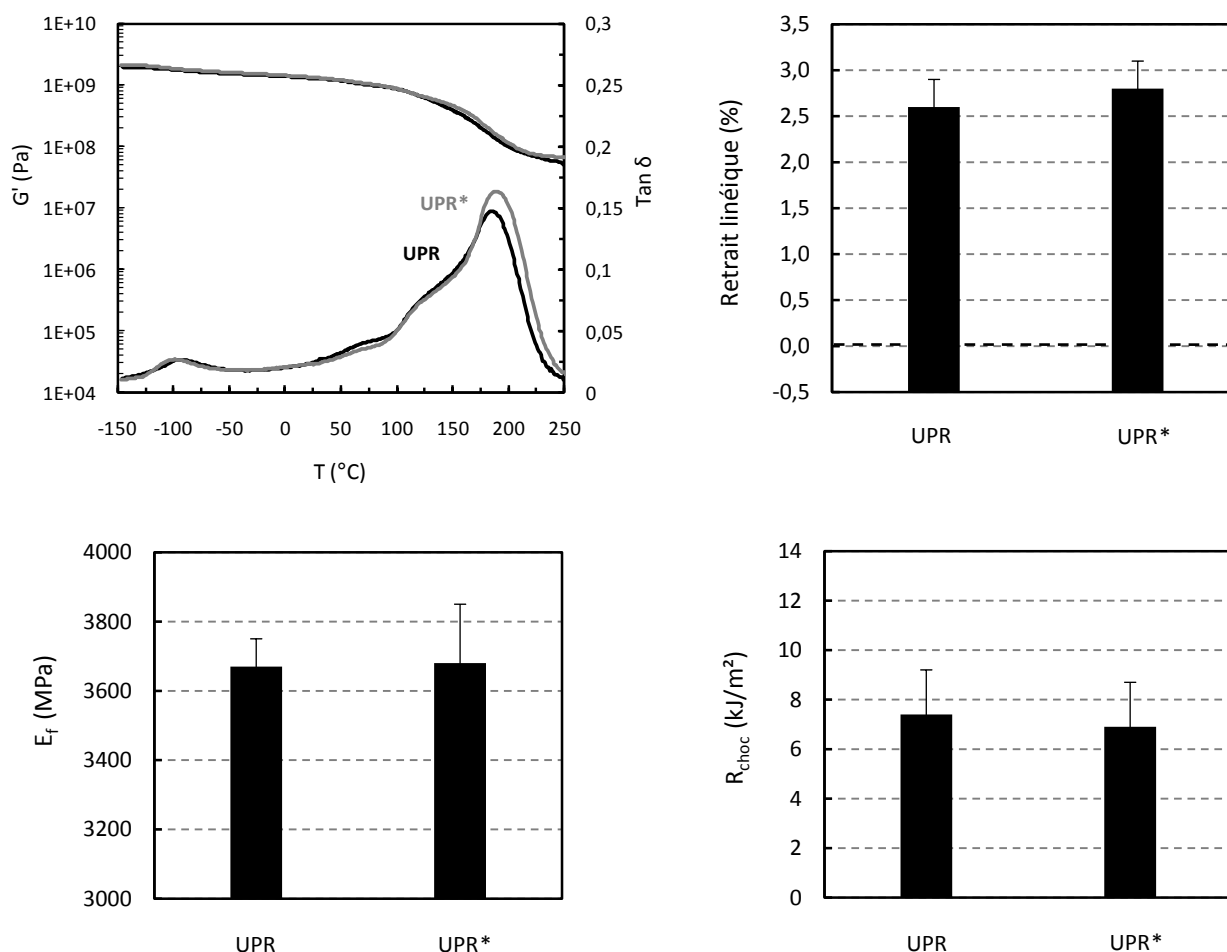
La **résistance au choc** ( $R_{choc}$ ) du réseau polyester est de **7,4 kJ/m<sup>2</sup>**. La résistance au choc (solicitation à 3 m/s) est logiquement inférieure à l'énergie de rupture en flexion statique ( $W_R$ ) (solicitation à 2 mm/min), une vitesse de chargement plus importante ayant tendance à rendre un matériau viscoélastique plus fragile. Ces valeurs peuvent être comparées car les distances entre appuis et les dimensions des éprouvettes lors des essais de flexion et de choc sont similaires (les propriétés à la rupture d'un matériau non entaillé ne sont pas intrinsèques à la différence des paramètres  $K_c$  et  $G_c$  caractérisant la ténacité).

### **V.2.3. Influence du système d'amorçage**

Deux systèmes d'amorçage différents sont utilisés dans cette étude pour la polymérisation des systèmes réactifs UPR + add. :

- l'amorçage thermique **TBEC 1 pcr** utilisé pour les systèmes réactifs qui ne sont pas susceptibles de décanter. Amorçage utilisé notamment dans le cas des mélanges UPR + BCP visqueux nécessitant une homogénéisation à 60°C afin de ne pas introduire de bulles d'air (amorceur stable à 60°C).
- l'amorçage rédox **MEKP 0,1pcr / NL-51P 0,2pcr** utilisé pour les systèmes réactifs macroséparés nécessitant une polymérisation rapide afin d'éviter toute décantation.

L'influence du type d'amorçage sur les propriétés du réseau polyester est exposée en **Figure V.7**.



**Figure V.7.** Influence du système d'amorçage, TBEC 1pcr ou MEKP 0,1pcr / NL-51P 0,2pcr (\*), sur le comportement viscoélastique du réseau UPR (40/60) [torsion rectangulaire, 3°C/min, 1Hz], ainsi que sur le retrait linéique, le module d'élasticité en flexion ( $E_f$ ) et la résistance au choc ( $R_{choc}$ ) du réseau à 22°C.

Les comportements viscoélastiques des deux réseaux polyester sont très proches, une très légère augmentation du facteur de perte  $\tan \delta$  étant remarquée dans le cas de l'amorçage rédox (\*) au niveau de la relaxation  $\alpha$  à 186°C.

Les modules d'élasticité et les résistances au choc des réseaux à température ambiante peuvent être considérés comme identiques.

Le retrait linéique est très légèrement supérieur dans le cas de l'amorçage rédox (2,8% contre 2,6%). Ce résultat est attribué à une meilleure précision de la mesure (les bords de la plaque sont plus lisses avec l'amorçage rédox en raison d'une polymérisation plus rapide).

**Conclusion :** les propriétés des réseaux polyester polymérisés avec les deux systèmes d'amorçage différents sont similaires. Ce résultat justifie la comparaison ultérieure de matrices UPR + add. avec des matrices UPR + add.\* au niveau de ces propriétés (les éventuelles différences proviendront alors de l'additif et non pas du système d'amorçage).

#### V.2.4. Matrices conventionnelles vs. matrices nanostructurées

Des matrices conventionnelles de composites BMC ou SMC, additivées de PVAc et de P(MMA-co-S), sont comparées dans cette partie à des matrices nanostructurées par le BCP caoutchoutique A<sup>14</sup> (AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup>.

##### a) Morphologie des matrices UPR + add.

Les clichés TEM de matrices conventionnelles additivées de PVAc et de P(MMA-co-S) ainsi que de matrices nanostructurées par le BCP A<sup>14</sup> (AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> sont présentés en **Figure V.8**.

##### ❖ Morphologie des matrices conventionnelles

###### UPR + x% PVAc

A **5%** de PVAc, on observe une **morphologie macroséparée discrète**. Une phase riche en PVAc, constituée de domaines inférieurs à 2 µm, est dispersée dans une phase UPR continue. Cette phase riche en PVAc contient des **microvides d'environ 1 µm** maximum.

A partir de 10% en PVAc, la phase PVAc devient continue. On observe ainsi de **10% à 20%** en PVAc une **morphologie macroséparée co-continue**. La phase continue UPR présente une plus faible cohésion qu'à 5% d'additif, cette dernière étant à présent constituée de nodules polyester interconnectés enrobés dans une gangue en PVAc. Certains nodules ou groupes de nodules peuvent de plus se retrouver isolés dans la phase continue PVAc.

A **10%** de PVAc, la taille maximale des **microvides** (situés dans la phase PVAc) est d'environ **3 µm**, alors qu'elle est d'environ **1 µm** à **15%** et **20%** de PVAc. Le diamètre moyen des **nodules UPR** est compris **entre 2 et 3 µm**. A 15% et 20% de PVAc, les microvides apparaissent moins contrastés qu'aux concentrations inférieures en additif.

Les morphologies observées (discrète à 5% de PVAc et co-continue de 10% à 20% de PVAc) sont globalement conformes à celles décrites dans la littérature pour un **additif miscible dans la résine avant polymérisation** (voir partie I.2.2), ce qui est le cas du PVAc.

###### UPR + x% P(MMA-co-S)\*

A 5%, 10% et 20% de P(MMA-co-S), une **morphologie macroséparée discrète** est observée. Une phase riche en P(MMA-co-S), constituée de **domaines sphériques** de **2 à 100 µm** de diamètre, est dispersée dans une phase continue UPR. Ces domaines riches en P(MMA-co-S) contiennent d'**énormes microvides** de tailles similaires à celles des domaines (**plusieurs dizaines de µm**).

A 5% et 10% d'additif, les domaines sphériques sont composés d'amas de nodules UPR dispersés dans une phase continue P(MMA-co-S). La morphologie de ces domaines riches en additif correspondrait à la morphologie d'une matrice UPR + PVAc au-delà de 20-30% de PVAc (phase UPR discrète).

En revanche, à 20% d'additif, on observe dans les domaines sphériques une morphologie co-continue caractéristique d'une décomposition spinodale. La morphologie était en train d'évoluer vers une morphologie nodulaire plus stable lorsque le point de gel a été atteint. Des phases P(MMA-co-S) et UPR co-continues d'environ 100 nm d'épaisseur ainsi que quelques nodules UPR d'environ 500 nm de diamètre sont observés.

La morphologie macroséparée discrète est généralement observée, d'après la littérature, pour un **additif non miscible dans la résine avant polymérisation** (voir partie I.2.2), ce qui est le cas du P(MMA-co-S).

#### ❖ Morphologie des matrices nanostructurées UPR + x% A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup>

Une **morphologie nanostructurée de type sphérique** est observée à 10%, 20% et 30% de BCP. Des **domaines sphériques poly(acrylate de butyle)** de **20 à 50 nm** de diamètre sont dispersés dans une phase continue UPR contenant le bloc miscible P(BA-co-DMA). Des micelles sphériques sont observées aux concentrations en BCP étudiées car les fractions massiques en bloc miscible et en bloc immiscible dans le réseau sont similaires (voir **Figure I.27**). La concentration est encore trop faible à 30% de BCP pour que les micelles sphériques se réorganisent en micelles cylindriques [Lodge *et al.*, 2002]. Le nombre de micelles par unité de volume semble logiquement augmenter avec la concentration en BCP. Des **nanovides de 10 à 50 nm** sont observés à l'intérieur des nanodomaines PBA pour 30% de BCP, ainsi que de façon moins marquée à 20% de BCP.

La nanostructuration est cependant relativement mal définie (sphères PBA déformées, interface PBA/UPR diffuse), peu ordonnée et faiblement contrastée, en particulier dans le cas de la matrice contenant 10% de BCP. L'amélioration de la définition de la nanostructuration de 10% à 20% de BCP pourrait être expliquée par l'augmentation de la température micellaire critique (CMT) du système réactif (démontrée rhéologiquement dans le cas du BCP A<sup>21</sup>(MD<sub>31</sub>)<sub>2</sub><sup>11</sup> en **Figure VII.8**).

#### Contraste des clichés TEM

Une étude préliminaire à la thèse, réalisée au laboratoire par Serrano en 2007 a montré qu'un marquage à l'OsO<sub>4</sub> ou au RuO<sub>4</sub> n'améliorait pas le contraste des clichés TEM de matrices UPR + BCP similaires. Pour cette raison, aucun marquage n'a été effectué dans cette étude. Les clichés étant faiblement contrastés, une observation à un grandissement supérieur n'est pas adéquate.

#### Définition (ou qualité) de la nanostructuration

On entend par qualité de la nanostructuration la définition des nanodomaines PBA sur les clichés TEM, définition qui dépend de l'épaisseur de l'interphase PBA / UPR et de la forme des nanodomaines. A l'équilibre thermodynamique, cette interphase est infiniment fine et les nanodomaines parfaitement sphériques. Or, l'interface PBA / UPR des matrices étudiées apparaît diffuse (présence d'une interphase avec gradient de concentration), les nanodomaines PBA étant de plus déformés. Une telle morphologie est caractéristique d'un état hors équilibre thermodynamique, la morphologie étant figée au point de gel dans un état métastable.

Considérons l'état d'un mélange UPR + x% BCP en cours de polymérisation, avant le point de gel. La température du milieu est supérieure à la température appliquée de 90°C en raison de l'exothermie



générée par la polymérisation. Supposons que la température du milieu soit supérieure à la température micellaire critique (CMT) du système. Le mélange est à l'état miscible (comportement UCST démontré rhéologiquement en **Figure VII.6**) et le bloc PBA doit alors se ségréger avant le point de gel pour donner lieu à la nanostructuration. La ségrégation du bloc PBA devient possible lorsque l'enthalpie libre du mélange UPR + bloc PBA devient positive, c'est-à-dire lorsque la CMT devient supérieure à la température du milieu, la CMT augmentant tout comme la  $T_{ODT}$  avec le taux de conversion. La cinétique de séparation de phase dépend de la valeur de l'enthalpie libre de mélange et de la viscosité locale du milieu. Si l'enthalpie libre est faible, la cinétique de séparation de phase peut être relativement lente et la morphologie peut être piégée au point de gel en cours d'évolution (morphologie mal définie). Si l'enthalpie libre est importante, l'équilibre thermodynamique peut en revanche être atteint avant le point de gel (morphologie bien définie). L'enthalpie libre de mélange gouvernant la cinétique de ségrégation du bloc PBA dépend de la composition du système et de la température. La cinétique de polymérisation de la résine joue naturellement un rôle important sur la définition de la nanostructuration au point de gel.

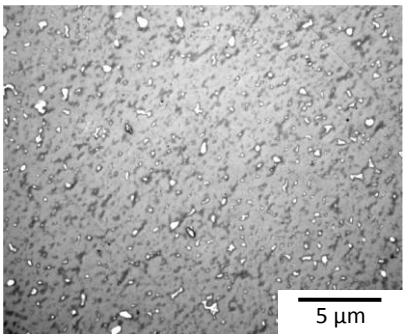
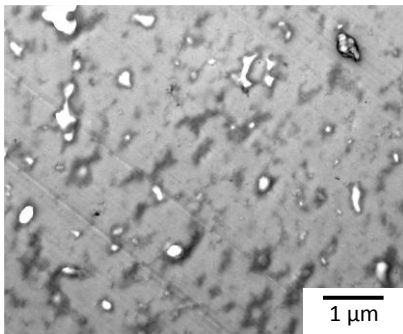
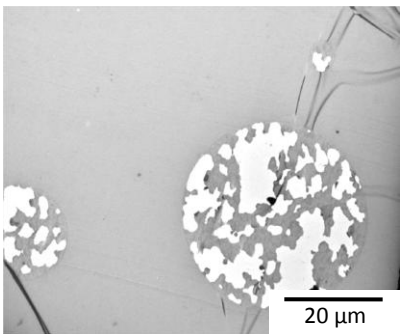
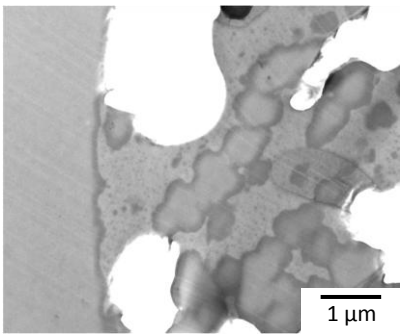
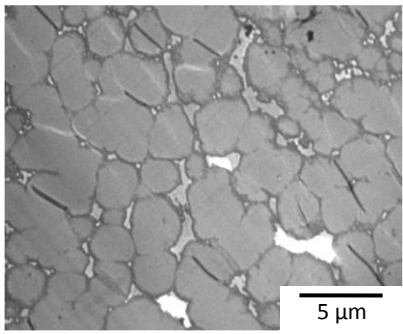
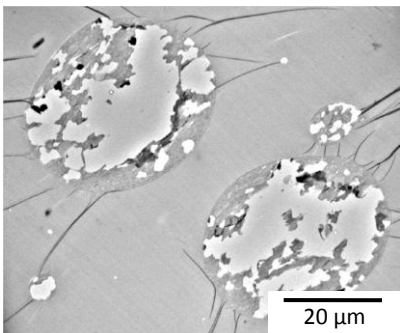
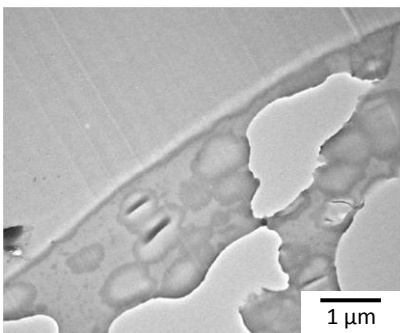
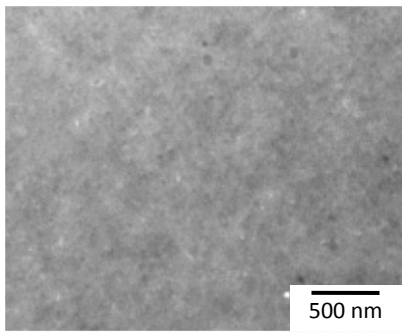
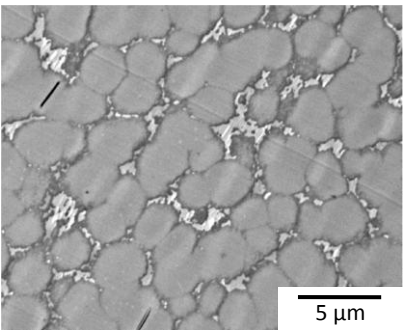
Le taux de styrène élevé de la résine UP (60%) semble avoir un impact négatif sur la définition de la nanostructuration. Les travaux de Serrano ont montré qu'une matrice UPR (65/35) + 10% A<sup>13</sup> (AD<sub>54</sub>)<sup>12</sup> (UPR AM/PG) présente une morphologie nanostructurée bien mieux définie (voir **Figure I.31 a**). Le polyester insaturé et le BCP utilisés par Serrano étant très proches d'un point de vue structure chimique de ceux de notre matrice UPR + 10% A<sup>14</sup> (AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup>, les différences morphologiques observées proviennent a priori du taux de styrène. La plupart des matrices UPR + add. étudiées dans cette thèse possèdent en effet un réseau UPR (40/60), le réseau polyester des composites BMC et SMC conventionnels contenant environ 60% de motifs styrène (le styrène supplémentaire permet d'incorporer l'additif thermoplastique en solution ainsi que de diminuer la viscosité de la pâte réactive au cours de la mise en œuvre du compound).

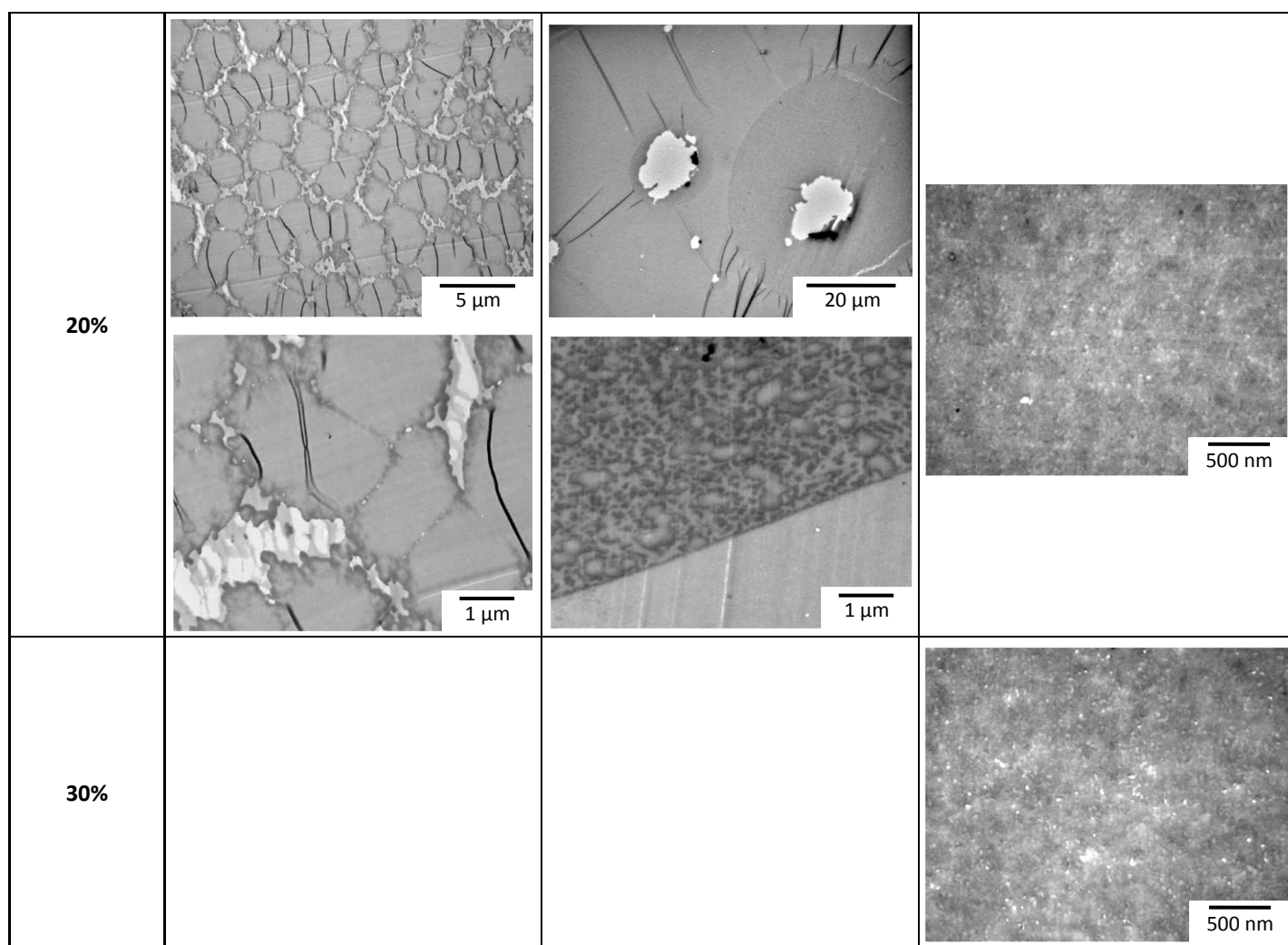
L'influence du taux de styrène et de la température de polymérisation sur la qualité de la nanostructuration est étudiée en partie V.2.6.b.

#### Organisation de la nanostructuration

Une nanostructuration organisée (réseau de micelles) est obtenue lorsque la température du mélange UPR + BCP en cours de polymérisation est inférieure à la température de transition ordre-désordre ( $T_{ODT}$ ) et que l'équilibre thermodynamique est atteint avant le point de gel. Une telle organisation n'est possible qu'à partir d'une certaine concentration en BCP assimilée à la concentration critique de gélification (CGC).

La nanostructuration des matrices UPR + x% A<sup>14</sup> (AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> apparaît désorganisée. Or, la CGC des mélanges réactifs correspondants est inférieure à 20% de BCP. La cause de l'absence d'organisation des matrices à 20% et 30% de BCP peut être purement thermodynamique ( $T_{ODT} < T < CMT$  au point de gel) ou cinétique (état métastable).

	UPR + x% PVAc	UPR + x% P(MMA-co-S)*	UPR + x% A <sup>14</sup> (AD <sub>52</sub> ) <sup>13</sup>
5%	 	 	
10%		 	
15%			



**Figure V.8.** Clichés TEM de matrices conventionnelles UPR + x% PVAc et UPR + x% P(MMA-co-S)\* ainsi que de matrices nanostructurées UPR + x% A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup>.

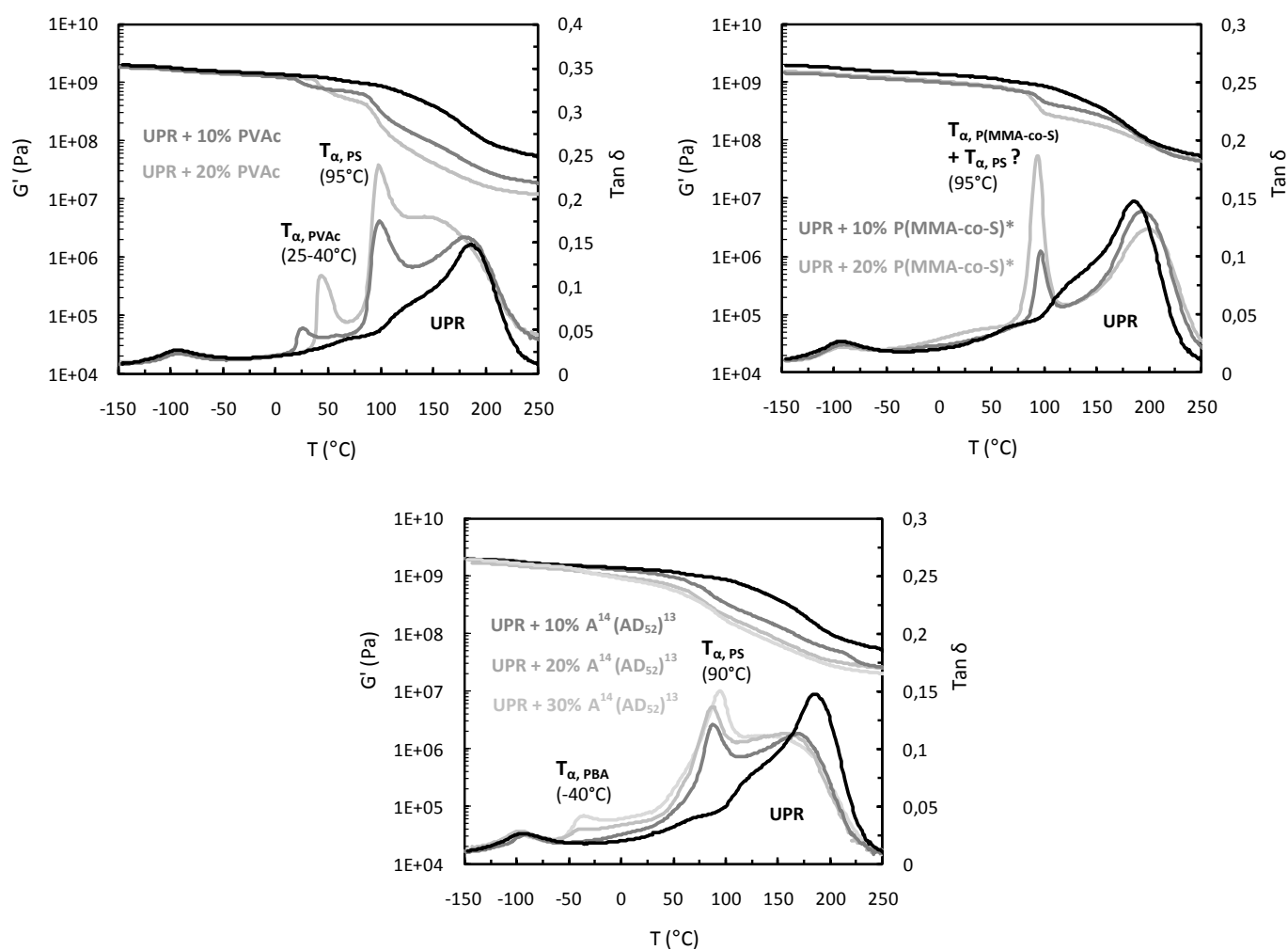
#### b) Comportement viscoélastique des matrices UPR + add.

L'évolution du comportement viscoélastique des matrices additivées avec la température (**Figure V.9**) permet de déterminer la stabilité thermomécanique de ces matériaux ainsi que les relaxations des différentes phases en présence, ce qui vient compléter l'analyse morphologique des clichés TEM exposés précédemment.

##### ❖ Relaxation des additifs thermoplastiques

La relaxation  $\alpha$  du PVAc apparait entre 25°C et 40°C, celle du P(MMA-co-S) à 95°C. En ce qui concerne les matrices nanostructurées UPR + A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup>, la caractérisation thermomécanique dynamique confirme la séparation de phase du bloc PBA à partir de 20% de BCP, la relaxation  $\alpha$  de ce dernier étant cependant moins marquée que celle des additifs conventionnels macroséparés. La faible intensité de la relaxation peut être due à un manque de mobilité du bloc ségrégué, ce dernier étant

attaché à un bloc piégé dans le réseau polyester vitreux. A 10% de BCP dans la matrice, le rhéomètre n'est pas suffisamment sensible pour détecter la présence des nanodomains PBA, peut-être en raison, entre autres, de la mauvaise définition de la microséparation de phase (interface PBA/UPR diffuse). Aucune relaxation n'est remarquée aux alentours de 20°C dans le cas des matrices UPR + A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup>, ce qui confirme bien la miscibilité du bloc P(BA-co-DMA) dans le réseau polyester, la relaxation  $\alpha$  du réseau étant de surcroît décalée vers les basses températures par effet plastifiant de ce bloc. Cette plastification du réseau n'augmente étrangement pas avec la concentration en BCP.



**Figure V.9.** Evolution avec la température du module  $G'$  et du facteur de perte  $\tan \delta$  de matrices conventionnelles UPR + x% PVAc et UPR + x% P(MMA-co-S)\* ainsi que de matrices nanostructurées UPR + x% A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> [torsion rectangulaire, 3°C/min, 1Hz].

#### ❖ Relaxation importante à 95°C : présence d'homopolymère PS dans les matrices additivées ?

En présence d'un additif PVAc, P(MMA-co-S) ou BCP, la relaxation  $\alpha'$  à 120°C du réseau polyester disparaît au profit d'une relaxation importante vers 95°C indiquant la présence de polystyrène. La relaxation  $\beta$  à 65°C du réseau polyester est masquée par cette nouvelle relaxation.

Le styrène étant un solvant des additifs thermoplastiques considérés, les domaines riches en additif (présents initialement ou générés par RIPS) sont gonflés de styrène au cours de la polymérisation. Le styrène peut alors rejoindre par diffusion la phase continue UPR, copolymériser avec les molécules d'UP dans les domaines riches en additif, ou encore homopolymériser. Compte tenu de l'importante relaxation observée à 95°C (relaxation  $\alpha$  du PS), une part importante du styrène semble avoir homopolymérisé. D'après les clichés TEM, le PS pourrait se trouver à l'interface du réseau polyester et de l'additif dans le cas des matrices additivées de BCP et de PVAc, et incorporé aux domaines macroséparés dans le cas des matrices à base de P(MMA-co-S). Le PS et le réseau UPR apparaissent cependant à un contraste voisin et ne peuvent être dissociés (**Figure V.8**). Dans le cas de l'additif P(MMA-co-S), la relaxation  $\alpha$  du PS est certainement incluse dans la relaxation  $\alpha$  de l'additif sur le thermogramme. Une partie du styrène de la résine ayant homopolymérisé, le taux de styrène du réseau polyester est par conséquent inférieur à 60%, ce qui peut expliquer l'absence de relaxation  $\alpha'$  en présence d'un additif.

Aucune étude n'a été trouvée dans la littérature mentionnant une relaxation aussi importante du PS dans les mélanges UPR + add. polymérisés. Ceci s'explique par le fait qu'un taux de styrène important est nécessaire pour observer une telle relaxation. Or, la plupart des mélanges UPR + add. étudiés dans la littérature sont réalisés à l'aide d'une résine UP de rapport molaire d'insaturations égal à 2, d'où un taux de styrène inférieur à 60% dans le cas d'une résine pure maléique, et encore bien inférieur dans le cas d'une résine dont le polyester contient un ou plusieurs allongeurs de chaînes.

#### ❖ Stabilité thermomécanique des matrices

La relaxation du PVAc engendre une légère diminution du module  $G'$  de la matrice mais c'est surtout la relaxation du PS qui affecte le module. Au-delà de ces deux relaxations (vers 150°C) on trouve une différence d'une décade environ avec le module de la matrice UPR de référence.

Le module à 150°C des matrices nanostructurées est également plus faible que celui de la matrice UPR, la plastification du réseau polyester par le bloc miscible engendrant de plus un décalage de la relaxation  $\alpha$  du réseau vers les basses températures.

Dans le cas de l'additif P(MMA-co-S), le module  $G'$  de la matrice est peu affecté par les relaxations de l'additif et du PS. Le module à 150°C de la matrice additivée est proche de celui de la matrice UPR, la relaxation  $\alpha$  du réseau polyester étant de surcroît décalée vers les hautes températures.

Pour tous ces systèmes, aucun effondrement du module n'est remarqué après la relaxation des additifs et du PS, ce qui confirme bien que le réseau polyester forme une phase continue. Les nodules UPR des matrices UPR + 10/20% PVAc sont donc suffisamment interconnectés entre eux pour former une phase continue d'un bout à l'autre de l'échantillon.

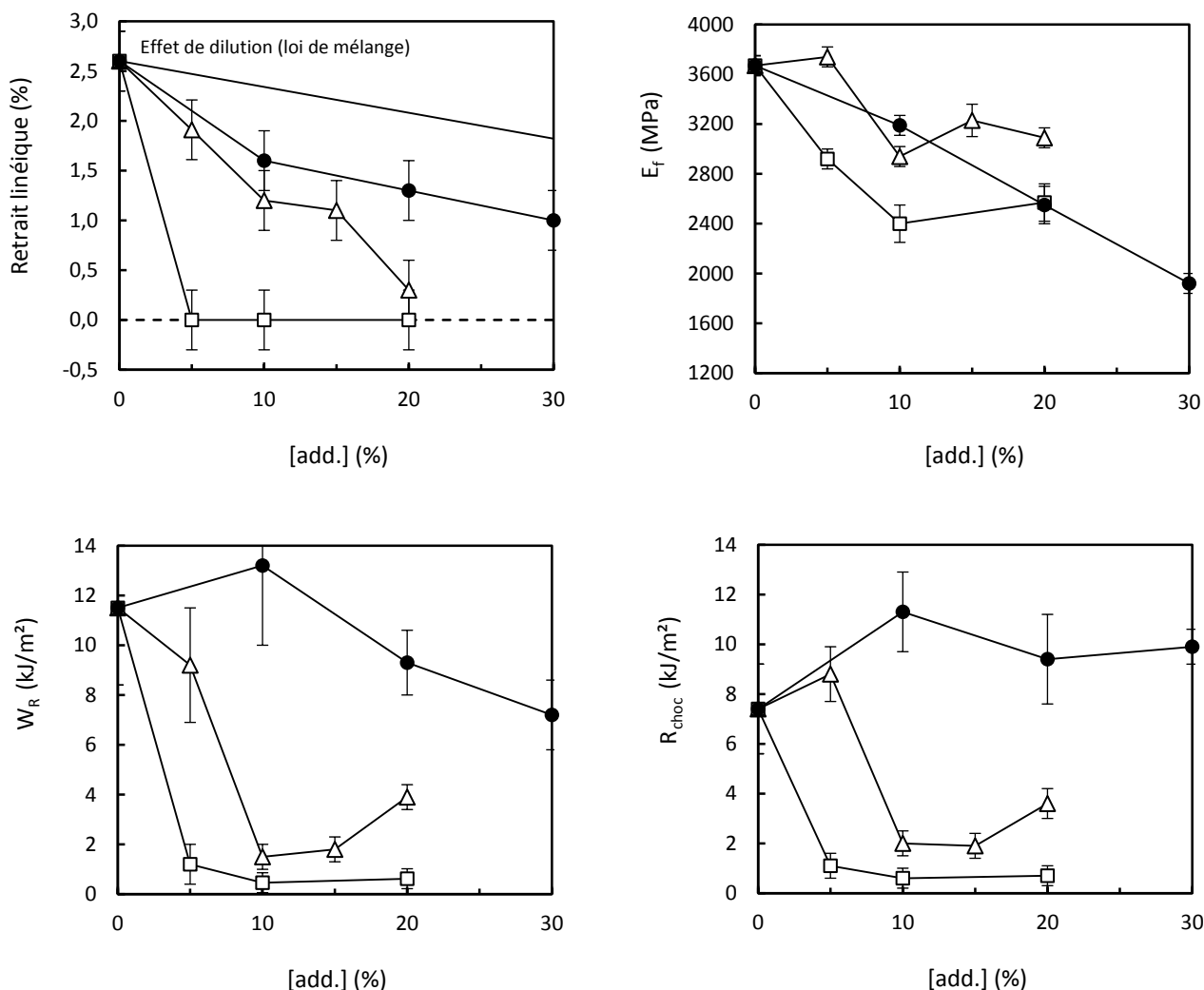
#### ❖ Informations complémentaires sur la morphologie des matrices

Les relaxations et la stabilité thermomécanique des matrices tendent à confirmer les séparations de phase observées par microscopie TEM, à savoir une phase UPR continue, la séparation de phase des additifs conventionnels PVAc et P(MMA-co-S), ainsi que la séparation de phase du bloc PBA du BCP A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> et la miscibilité de son deuxième bloc dans le réseau polyester. Les thermogrammes viscoélastiques révèlent de plus la présence de PS qui pourrait se trouver à l'interface du réseau

polyester et de l'additif dans le cas des matrices additivées de BCP et de PVAc, et incorporé aux domaines macroséparés dans le cas des matrices additivées de P(MMA-co-S).

### c) Retrait et propriétés mécaniques des matrices UPR + add.

L'influence des additifs conventionnels PVAc et P(MMA-co-S) est comparée à celle du BCP nanostructurant A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> au niveau de la compensation du retrait, du module, et de l'énergie de rupture en flexion statique et en choc des matrices (**Figure V.10**).



**Figure V.10.** Propriétés de matrices conventionnelles UPR + x% PVAc (Δ) et UPR + x% P(MMA-co-S)\* (□) ainsi que de matrices nanostructurées UPR + x% A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> (●) : retrait linéique, module d'élasticité en flexion (E<sub>f</sub>), énergie de rupture en flexion (W<sub>R</sub>) et résistance au choc (R<sub>choc</sub>) à 22°C.

### ❖ Influence du type d'additif sur la compensation du retrait des matrices

La compensation du retrait du réseau polyester par l'additif thermoplastique est générée par la formation de vides dans la phase thermoplastique au cours de la polymérisation (en réponse au

retrait de polymérisation de la résine) et du refroidissement de la matrice, ainsi que par un effet de dilution de l'additif. Une formation de vide importante au cours de la phase de refroidissement nécessite une expansion thermique élevée de l'additif au cours de la polymérisation. Le mécanisme de compensation du retrait est décrit en partie I.3.2. La compensation du retrait est un phénomène complexe qui dépend d'un nombre important de paramètres comme la composition du système (type et taux d'additif, type de résine, taux de styrène), le cycle de polymérisation (température appliquée), la cinétique de polymérisation, la pression appliquée sur la matière... Dans certains cas, aucune compensation du retrait n'est obtenue (cas du PVAc en **Figure I.16**). Dans d'autres cas, la compensation du retrait peut augmenter plus ou moins linéairement avec la concentration en additif (cas du PVAc et du PMMA en **Tableau I.4**) ou présenter une concentration optimale en additif (cas du PVAc en **Figure I.18**).

Seul le retrait à partir du point de gel (obtenu à environ 10% de taux de conversion) est comptabilisé dans le retrait linéique des matériaux étudiés, le système réactif remplissant le fond du moule par écoulement à chaud avant le point de gel. Les matrices sont polymérisées à l'aide du cycle en température 10h 90°C, 3h 120°C, 1h 180°C à une pression voisine de la pression atmosphérique. La polymérisation ayant essentiellement lieu au cours de l'isotherme à 90°C, l'influence des étapes de post-cuisson à 120°C et 180°C sur la compensation du retrait peut être négligée.

Une loi de mélange est utilisée pour représenter la compensation du retrait de la matrice par l'effet de dilution de l'additif thermoplastique (**Figure V.10**). Toute valeur de retrait située en dessous de cette droite indique la formation de vides compensateurs de retrait. La fraction volumique de vide peut être ainsi beaucoup plus facilement estimée par le retrait que par l'observation des clichés TEM. On considère que la fraction volumique de vide correspond à la différence entre le retrait volumique par pur effet de dilution et le retrait volumique réel de la matrice (le retrait volumique correspond en première approximation au retrait linéique multiplié par 3).

A tous les taux étudiés (5% à 20%), le P(MMA-co-S) compense totalement le retrait de la résine. Dans les conditions de polymérisation de cette étude, le P(MMA-co-S) est ainsi le meilleur additif anti-retrait des matrices. Une compensation totale du retrait de matrices UPR + add. n'a à notre connaissance jamais été rapportée aux taux conventionnels en additifs (0% à 20-30%) en l'absence de charges et de fibres de verre (voir partie I.3.3). Ce résultat est d'autant plus surprenant qu'une faible quantité de P(MMA-co-S) suffit à compenser totalement le retrait de la résine (5% voire éventuellement moins). Le retrait est parfaitement compensé par la formation de microvides de tailles conséquentes (plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$ ) dans les domaines macroséparés riches en additif (clichés TEM en **Figure V.8**). A 5% de P(MMA-co-S), la fraction volumique de vide correspond à peu près au retrait volumique de la résine qui est de 8%.

D'après certains auteurs [Bulliard, 2004], un additif de  $T_g$  relativement haute comme le P(MMA-co-S) peut avoir de meilleures propriétés anti-retrait qu'un additif de basse  $T_g$  comme le PVAc ou le PBA en cas de polymérisation à basse température ( $T < 100^\circ\text{C}$ ). L'expansion thermique de l'additif étant relativement faible, l'effet qui prédomine est sa capacité à former des microvides en réponse au retrait de polymérisation. Cependant, la cinétique de polymérisation est également à prendre en compte. Ainsi, si l'on considère que le système réactif atteint la température appliquée de 90°C avant que le point de gel ne soit obtenu, l'expansion thermique de l'additif compensant le retrait linéique (c'est-à-dire après le point de gel) ne dépend que de l'exothermie de polymérisation.

La compensation du retrait des matrices augmente avec les taux en additif PVAc et  $A^{14} (AD_{52})^{13}$ .

Une augmentation de la concentration en PVAc entraîne une augmentation de la fraction volumique de vide. Le passage d'une morphologie discrète à une morphologie co-continue entre 5% et 10% de PVAc ne permet pas cependant d'accentuer la compensation du retrait. A 20% de PVAc, la compensation du retrait est presque totale.

Le BCP A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> compense moins bien le retrait du réseau polyester que les additifs conventionnels. La compensation du retrait par la nanostructuration est cependant bien meilleure qu'un simple effet de dilution, 10% de BCP permettant de compenser 40% du retrait de la résine. Une augmentation de la concentration en BCP au-delà de 10% ne permet pas d'augmenter la fraction volumique de vide qui reste constante. D'après les valeurs de retrait, la fraction volumique de vide de la matrice UPR + 10% A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> est donc aussi élevée que celle des matrices à 20% et 30% de BCP (environ 2% en volume), ce qui ne semblait pas être le cas d'après les clichés TEM (**Figure V.8**). Ce résultat indique que la plupart des nanovides formés sont trop petits pour être observés sur les clichés (nanovides inférieurs à 10 nm qui contribuent au niveau de gris des nanodomains PBA).

### ❖ Influence du type d'additif sur le module d'élasticité des matrices

Il est difficile d'estimer avec précision le module d'élasticité à température ambiante des matrices additivées. Le module de ces systèmes multiphasés (**réseau UPR + additif thermoplastique + vides**) dépend en effet de nombreux paramètres :

- fraction volumique, module et morphologie de la phase thermoplastique
- fraction volumique et morphologie des vides
- fraction volumique de PS : la formation de PS en présence d'un additif entraîne une diminution de la fraction volumique en réseau polyester, ainsi qu'une diminution de la teneur en styrène du réseau. La formation de PS devrait cependant avoir une incidence modérée sur le module et sera la plupart du temps négligée au cours de la discussion.
- module du réseau polyester qui est plastifié dans le cas des matrices nanostructurées. La phase UPR + bloc miscible est vitreuse à température ambiante (**Figure V.12 a, b, d, e, f**) mais le module vitreux de ce mélange peut tout de même être inférieur à celui du réseau UPR seul.

Le module de Young d'un système multiphasé est borné par le module de Reuss (borne inférieure) et le module de Voigt (borne supérieure) :

- modèle de Reuss (association des phases en série, contrainte homogène dans tout le matériau, continuité de la contrainte à l'interface) :

$$E_{Reuss} = \frac{E_1 E_2}{\phi_2 E_1 + \phi_1 E_2} \quad \text{Equation V.1}$$

- modèle de Voigt ou loi de mélange (association des phases en parallèle, déformation homogène dans tout le matériau, continuité de la déformation à l'interface) :

$$E_{Voigt} = \phi_1 E_1 + \phi_2 E_2 \quad \text{Equation V.2}$$

avec  $E_1$  et  $\phi_1$  le module et la fraction volumique de la phase 1,  $E_2$  et  $\phi_2$  le module et la fraction volumique de la phase 2 (la « phase » 2 pouvant être multiphasée).



Les modules de flexion des matériaux, caractérisés dans cette étude en flexion pure, peuvent être assimilés aux modules de Young déterminés en traction.

Le module du P(MMA-co-S) est d'environ 3,4 GPa à température ambiante. Le module du PVAc est compris entre 1,3 et 2,3 GPa à cette température, la température de transition vitreuse de cet additif étant proche de la température ambiante (**Tableau I.1**). Le PBA étant un liquide visqueux à température ambiante, le module des nanodomains PBA est négligeable devant celui du réseau UPR et peut être considéré comme nul. Le module des microvides et des nanovides compensateurs de retrait est évidemment nul également.

Les matrices additivées étudiées contiennent des vides, le module de Reuss est donc nul. Le module des matrices est donc compris entre 0 et le module de Voigt. Même si l'écart entre les deux bornes est trop important pour estimer avec précision la valeur du module, il convient d'avoir à l'esprit que la loi de mélange (modèle de Voigt) ne fournit qu'une valeur maximale, le module réel pouvant être en réalité bien inférieur.

Globalement, une augmentation de la concentration en additif a tendance à engendrer une diminution du module de la matrice (**Figure V.10**).

Le P(MMA-co-S) est l'additif qui diminue le plus le module de la matrice de 5% à 20% d'additif. Le module du P(MMA-co-S) étant proche de celui du réseau polyester, la diminution du module est surtout attribuée aux microvides, ces derniers ayant totalement compensé le retrait de la résine. Le module de la matrice UPR + 20% P(MMA-co-S) est environ 30% plus faible que celui de la matrice UPR de référence.

Le PVAc est l'additif qui globalement diminue le moins le module de la matrice. A 5% de PVAc, la rigidité du matériau est même légèrement augmentée malgré la présence de l'additif et de microvides. Le réseau polyester de la matrice additivée étant moins riche en styrène que le réseau polyester de référence en raison de la formation de PS, son module peut parfois être supérieur. Le passage d'une morphologie discrète à une morphologie co-continue entre 5% et 10% de PVAc engendre une diminution relativement importante du module.

L'augmentation de la concentration en BCP  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  engendre une diminution quasi linéaire du module de la matrice. La fraction volumique de vide reste constante de 10% à 30% de BCP mais la fraction volumique en PBA augmente, et le bloc P(BA-co-DMA) pourrait également affaiblir le module de la phase continue vitreuse. Avec 30% de  $A^{14}(AD_{52})^{13}$ , la diminution du module est d'environ 50%.

#### ❖ Influence du type d'additif sur l'énergie de rupture des matrices

Les nanodomains élastomères PBA pourraient apporter un renforcement du réseau polyester par cavitation au cours de la sollicitation mécanique, cette cavitation entraînant en général une augmentation de la déformation plastique du réseau par cisaillement [Ruiz-Perez *et al.*, 2008].

Cependant, si la dispersion d'une seconde phase dans un thermdurcissable peut améliorer la ténacité (résistance à la propagation de fissures), l'amélioration de la résistance à la rupture globale (résistance à l'amorçage et à la propagation de fissures) est souvent moins évidente, les interfaces créées pouvant être propices à l'amorçage de fissures.

Les domaines présentant une grande différence de module avec le réseau polyester sont des zones de forte concentration de contrainte. Dans le cas des matrices conventionnelles, les lieux d'amorçage les plus probables sont donc les microvides. Dans le cas des matrices nanostructurées, les

nanodomains PBA et les nanovides qu'ils contiennent sont à considérer. Cependant, la concentration de contrainte en fond de fissure est plus importante dans le cas d'une microfissure amorcée au niveau d'un microvide plutôt que d'un domaine nanométrique (le microvide ou le domaine nanométrique doit en effet être pris en compte dans le défaut, ces domaines entraînant comme la fissure une déviation des lignes de force). Une fissure amorcée au niveau d'un microvide peut ainsi rapidement conduire à la ruine du matériau, ce que pourrait éviter la nanostructuration. Dans le cas des matrices conventionnelles, la décohésion de la phase thermoplastique du réseau polyester pourrait également conduire à une rupture rapide du matériau.

### Energie de rupture en flexion

A l'exception de la matrice **UPR + 10% A<sup>14</sup> (AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup>** qui montre un **renforcement de 15%**, les matrices additivées étudiées ont une énergie de rupture plus faible que celle du réseau polyester seul.

Une phase thermoplastique discrète constituée de petits domaines affecte peu la résistance à la rupture du réseau polyester. C'est le cas des matrices nanostructurées (nanodomains PBA inférieurs à 50 nm) et de la matrice UPR + 5% PVAc (domaines PVAc inférieurs à 2 µm). En revanche, en ce qui concerne les matrices conventionnelles à morphologie co-continue (cas du PVAc aux concentrations supérieures à 10%) ou à morphologie discrète avec de larges domaines [cas du P(MMA-co-S)], la résistance à la rupture s'effondre. Les domaines riches en P(MMA-co-S) et les larges microvides qu'ils contiennent entraînent la plus forte diminution d'énergie de rupture observée, cette dernière étant alors environ 25 fois plus faible que celle du réseau polyester seul. Dans le cas des matrices à base de PVAc, le passage à la morphologie co-continue de 5% à 10% d'additif entraîne une chute de la résistance à la rupture [ce qui est également observé par Bucknall en traction (voir **Figure I.19**)], la phase continue UPR présentant alors une morphologie nodulaire de plus faible cohésion. Une augmentation de la teneur en PVAc de 10% à 20% conduit cependant à une augmentation de l'énergie de rupture, le PVAc étant plus apte à se déformer plastiquement que le réseau polyester.

Le renforcement obtenu avec 10% de BCP A<sup>14</sup> (AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> est assez limité (15%). Les réseaux UPR peuvent en effet être relativement difficiles à renforcer par des nanodomains élastomères en raison de leur densité de réticulation élevée (voir **Figure I.34**) et hétérogène. La diminution de l'énergie de rupture des matrices nanostructurées de 10% à 30% de BCP s'explique par la diminution du module sans amélioration de la déformation à la rupture (voir **Annexe 3**).

### Résistance au choc

L'évolution de la résistance au choc avec la concentration en additif est similaire à celle de l'énergie de rupture en flexion statique. Cependant, la résistance à la rupture des matrices additivées diminue moins que celle de la matrice UPR en passant d'une sollicitation de type statique à une sollicitation de type choc.

Alors que la plupart des matrices additivées conventionnelles ont une résistance au choc bien inférieure à celle de la matrice UPR de référence, un renforcement de 20% est observé dans le cas de la matrice UPR + 5% PVAc. Les domaines de PVAc inférieurs à 2 µm et les microvides qu'ils contiennent sont donc suffisamment petits pour éviter de dégrader la résistance à la rupture de la matrice. Ces petits microvides pourraient par ailleurs améliorer la ténacité du réseau, ce qui permettrait d'expliquer le renforcement observé.

Un renforcement intéressant est observé dans le cas des matrices nanostructurées. La matrice **UPR + 10% A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup>** présente un **renforcement de la résistance au choc de 53%**. Le renforcement est cependant moins important aux concentrations supérieures en BCP (renforcement d'environ 30% pour 20% et 30% de A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup>).

#### Conclusion :

Sauf exception (faible concentration en PVAc), les phases macroséparées des additifs PVAc et P(MMA-co-S) et les microvides qu'elles contiennent diminuent fortement la résistance à la rupture du réseau polyester. Le BCP nanostructurant A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> permet en revanche un certain maintien de l'énergie de rupture en flexion du réseau et améliore significativement sa résistance au choc. Ce renforcement plus efficace en choc qu'en sollicitation statique pourrait être dû à un amortissement plus important des nanodomains PBA. A partir de 10% en additif, l'énergie de rupture en flexion des matrices nanostructurées est 2 à 10 fois supérieure à celle des matrices à base de PVAc, et 12 à 30 fois supérieure à celle des matrices à base de P(MMA-co-S).

### **V.2.5. Influence du type de BCP dans les matrices**

Cette partie s'intéresse à l'influence de la structure chimique du BCP (influence de la composition, de la masse molaire et du nombre de blocs du BCP) sur la morphologie et les propriétés de matrices UPR + BCP.

#### **a) Morphologie des matrices UPR + BCP**

La morphologie des matrices nanostructurées UPR + x% A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> a été discutée en partie V.2.4.a. Ces matrices présentent une morphologie nanostructurée sphérique relativement mal définie, composée de domaines PBA de 20 à 50 nm de diamètre dispersés dans une phase continue UPR contenant le bloc miscible P(BA-co-DMA). Des nanovides de 10 à 50 nm de diamètre peuvent être observés dans certains nanodomains PBA à 20% et 30% de BCP. Une augmentation de la concentration en BCP engendre une augmentation du nombre de micelles par unité de volume mais permet également d'améliorer la définition de la nanostructuration (en raison certainement de l'augmentation de la température micellaire critique du système réactif).

Les clichés TEM des différentes matrices UPR + BCP étudiées sont exposés en **Figure V.11**. Globalement, lorsque la macroséparation de phase est évitée, les modifications de la structure chimique du BCP considérées ne permettent pas d'améliorer de façon conséquente la définition de la nanostructuration.

#### **❖ Influence du type de comonomère du bloc statistique [UPR + x% A<sup>14</sup>(MD<sub>37</sub>)<sup>16</sup> vs. A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup>]**

La substitution du comonomère acrylate de butyle (A) par un comonomère méthacrylate de méthyle (M) dans le bloc statistique n'engendre pas de modification conséquente de la morphologie, une **morphologie nanostructurée** sphérique relativement mal définie étant également obtenue. La nanostructuration de la matrice UPR + 30% A<sup>14</sup>(MD<sub>37</sub>)<sup>16</sup> paraît cependant mieux définie et mieux

ordonnée (bien que paradoxalement moins contrastée) que celle de la matrice UPR + 30%  $A^{14}(AD_{52})^{13}$ . La taille des domaines PBA (entre 20 et 50 nm) n'évolue pas d'un BCP à l'autre, les masses molaires du bloc PBA étant voisines. Des nanovides sont clairement identifiables dans le cas de l'additif  $A^{14}(AD_{52})^{13}$ , ce qui n'est pas le cas avec l'additif  $A^{14}(MD_{37})^{16}$ .

❖ **Influence du taux en DMA du bloc statistique [UPR + 20%  $A^{14}(AD_{24})^{14*}$  vs.  $A^{14}(AD_{52})^{13}$ ]**

Le bloc statistique du BCP  $A^{14}(AD_{24})^{14}$  n'est pas suffisamment riche en motifs diméthylacrylamide pour être miscible dans le réseau UPR contrairement à celui du BCP  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  qui permet la nanostructuration du réseau. La matrice UPR + 20%  $A^{14}(AD_{24})^{14*}$  présente donc une **morphologie macroséparée**. Cette morphologie, qui semble relativement proche de la co-continuité, est composée de nodules UPR de 200 nm à 20  $\mu$ m de diamètre dispersés dans une phase continue  $A^{14}(AD_{24})^{14}$ . A la différence de l'additif P(MMA-co-S) pour lequel l'inversion de phase a lieu à des taux en additif supérieurs à 20%, cette dernière a déjà eu lieu à 20% de  $A^{14}(AD_{24})^{14}$ . Il n'est pas possible d'observer la présence de vides compensateurs du retrait en raison des nombreux arrachements de la phase  $A^{14}(AD_{24})^{14}$  (BCP liquide à température ambiante).

La macroséparation de phase de la matrice UPR + 20%  $A^{14}(AD_{24})^{14}$  était attendue, le système réactif correspondant étant déjà macroséparé. Les blocs du BCP  $A^{14}(AD_{24})^{14}$  sont a priori miscibles en masse, une seule transition vitreuse étant détectée en DSC. Les paramètres de solubilité des blocs sont relativement proches, il est donc difficile de trouver un solvant ou un polymère sélectif de l'un des blocs.

❖ **Influence de la masse molaire du BCP [UPR + 20%  $A^{26}(MD_{42})^{32}$  vs.  $A^{14}(MD_{37})^{16}$ ]**

La **morphologie** de la matrice à base de BCP  $A^{26}(MD_{42})^{32}$  est **nanostructurée** et similaire à celle de la matrice additivée de BCP  $A^{14}(MD_{37})^{16}$ . Avec le BCP  $A^{26}(MD_{42})^{32}$ , les nanodomains PBA devraient être environ deux fois plus grands et deux fois moins concentrés, mais la définition de la nanostructuration n'est pas suffisante pour pouvoir observer cette différence (le diamètre des nanodomains semble compris entre 20 et 50 nm dans les deux cas).

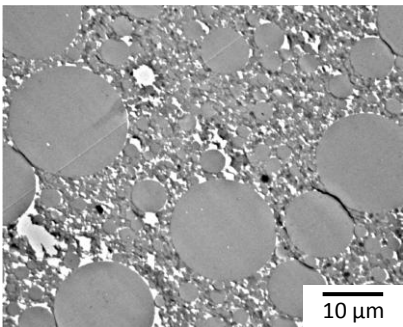
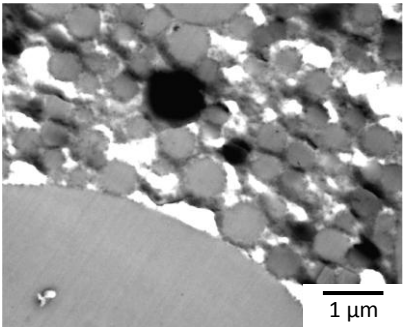
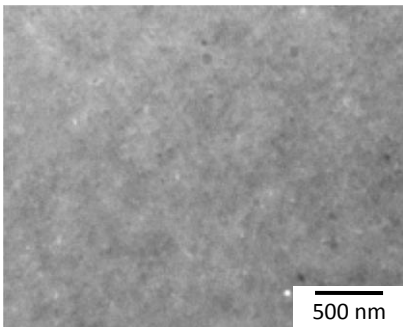
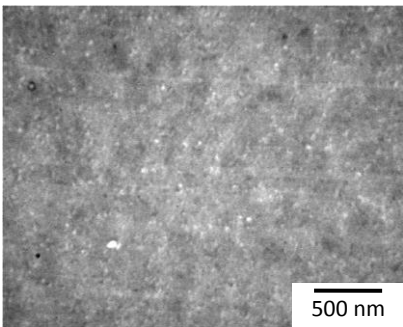
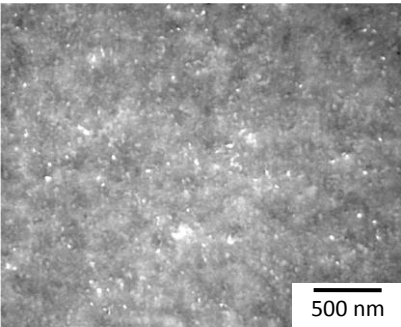
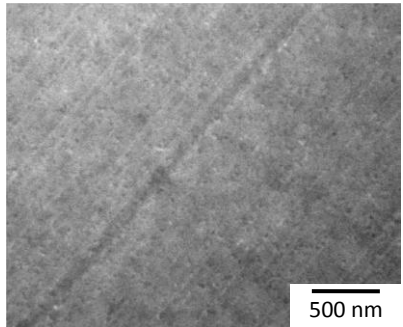
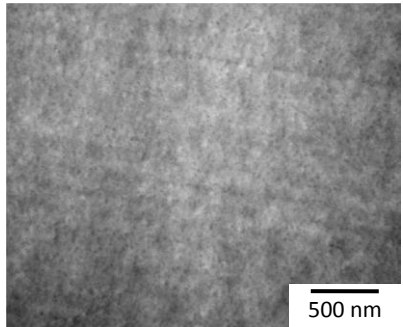
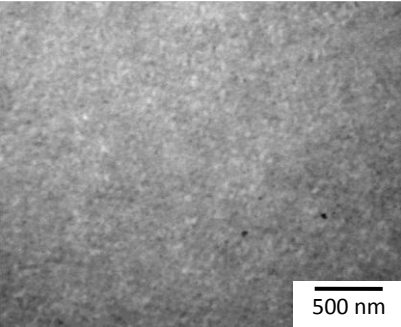
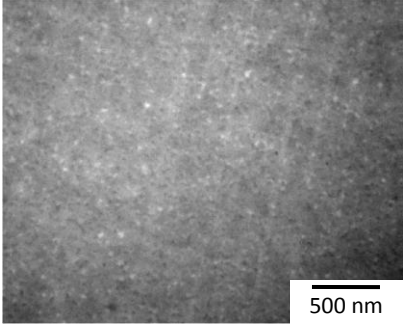
❖ **Influence du nombre de blocs du BCP**

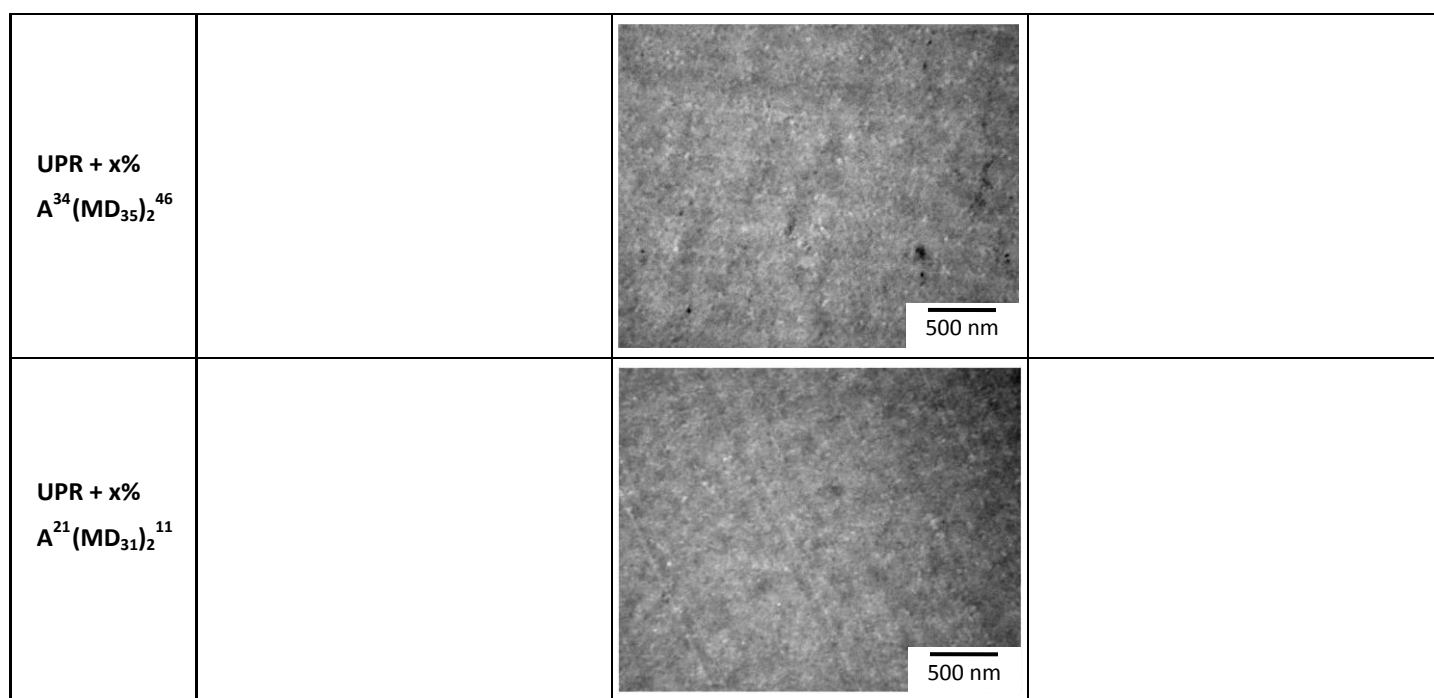
- UPR + 20%  $A^{34}(MD_{35})_2^{46}$  vs.  $A^{26}(MD_{42})^{32}$

La **morphologie** de la matrice à base de BCP tribloc  $A^{34}(MD_{35})_2^{46}$  est **nanostructurée** et similaire à celle de la matrice additivée de BCP dibloc  $A^{26}(MD_{42})^{32}$ . Avec le BCP  $A^{34}(MD_{35})_2^{46}$ , la fraction volumique de la phase PBA devrait cependant être inférieure, la fraction molaire en bloc PBA de ce BCP étant deux fois plus faible que celle des autres copolymères étudiés, mais la définition de la nanostructuration ne permet pas d'observer cette différence.

- UPR + 20%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  vs.  $A^{26}(MD_{42})^{32}$

La **morphologie** de la matrice à base de BCP tribloc  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  est **nanostructurée** et similaire à celle de la matrice additivée de BCP dibloc  $A^{26}(MD_{42})^{32}$ . Malgré des blocs statistiques miscibles de masse molaire deux fois plus faible que celle du bloc PBA ségrégué, les micelles de BCP  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  sont également de type sphérique.

	10%	20%	30%
<b>UPR + x%</b> $A^{14}(AD_{24})^{14*}$		 	
<b>UPR + x%</b> $A^{14}(AD_{52})^{13}$			
<b>UPR + x%</b> $A^{14}(MD_{37})^{16}$			
<b>UPR + x%</b> $A^{26}(MD_{42})^{32}$			



**Figure V.11.** Clichés TEM de matrices UPR + x% BCP.

### b) Comportement viscoélastique des matrices UPR + BCP

La morphologie des matrices UPR + BCP est étayée à l'aide de l'évolution du comportement viscoélastique de ces dernières avec la température (**Figure V.12**).

#### ❖ Influence de la concentration en BCP [UPR + x% $A^{14}(MD_{37})^{16}$ , Figure V.12 a]

Comme dans le cas des matrices nanostructurées UPR + x%  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  discutées en partie V.2.4.b, la relaxation des nanodomaines PBA des matrices UPR + x%  $A^{14}(MD_{37})^{16}$  n'est visible qu'à partir de 20% de BCP. A 10% de BCP, la caractérisation mécanique dynamique ne permet pas de mettre en évidence cette relaxation. L'absence de relaxation du bloc statistique ( $T_g = 70^\circ\text{C}$ ) confirme la nanostructuration observée en microscopie TEM. La relaxation vers  $90^\circ\text{C}$  marque toujours la présence de PS qui pourrait se trouver à l'interface PBA / UPR. Contrairement aux matrices additivées de  $A^{14}(AD_{52})^{13}$ , la relaxation  $\alpha$  du réseau polyester est progressivement décalée vers les basses températures lorsque la concentration en BCP augmente, via la plastification du réseau par le bloc statistique.

#### ❖ Influence du type de comonomère du bloc statistique [UPR + 20% $A^{14}(MD_{37})^{16}$ vs. $A^{14}(AD_{52})^{13}$ , Figure V.12 b]

Les positions en température des relaxations  $\alpha$  (PBA, PS et UPR) de ces matrices nanostructurées sont similaires. La  $T_g$  du bloc statistique miscible est de  $70^\circ\text{C}$  dans le cas du BCP  $A^{14}(MD_{37})^{16}$  et de  $19^\circ\text{C}$  dans le cas du BCP  $A^{14}(AD_{52})^{13}$ . Malgré cette différence, la plastification du réseau polyester est du même ordre de grandeur dans les deux cas, à 20% de BCP.

❖ **Influence du taux en DMA du bloc statistique** [UPR + 20%  $A^{14}(AD_{24})^{14}$  \* vs.  $A^{14}(AD_{52})^{13}$ , Figure V.12 c]

La caractérisation thermomécanique dynamique confirme les résultats observés par microscopie TEM : le BCP  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  possède un bloc statistique suffisamment riche en motifs DMA pour donner lieu à une nanostructuration du réseau polyester, ce qui n'est pas le cas du BCP  $A^{14}(AD_{24})^{14}$  qui engendre une macroséparation de phase (bloc statistique immiscible dans le réseau). La phase  $A^{14}(AD_{24})^{14}$  de la matrice UPR + 20%  $A^{14}(AD_{24})^{14}$  \* présente une unique relaxation  $\alpha$  vers -25°C, ce qui confirme la miscibilité des deux blocs observée en DSC sur le BCP en masse. Cette matrice se distingue par une relaxation très importante de PS. Son module diminue significativement après la relaxation de la phase continue  $A^{14}(AD_{24})^{14}$  et diminue encore beaucoup plus après la relaxation du PS. Cependant, après ces deux relaxations, le module reste conséquent (plusieurs MPa), ce qui indique une continuité de la phase polyester (nodules UPR interconnectés).

❖ **Influence de la masse molaire du BCP** [UPR + 20%  $A^{26}(MD_{42})^{32}$  vs.  $A^{14}(MD_{37})^{16}$ , Figure V.12 d]

Les thermogrammes viscoélastiques de ces matrices nanostructurées sont extrêmement proches. L'évolution de la viscoélasticité des matrices avec la température semble plus dépendre de la composition du BCP que de sa masse molaire. Le BCP  $A^{26}(MD_{42})^{32}$  semble toutefois générer une plastification du réseau un peu plus importante via son bloc statistique miscible de plus grande masse molaire. La relaxation des nanodomaines PBA semble par ailleurs un peu plus marquée avec ce BCP (domaines théoriquement plus gros via la plus grande masse molaire du bloc PBA).

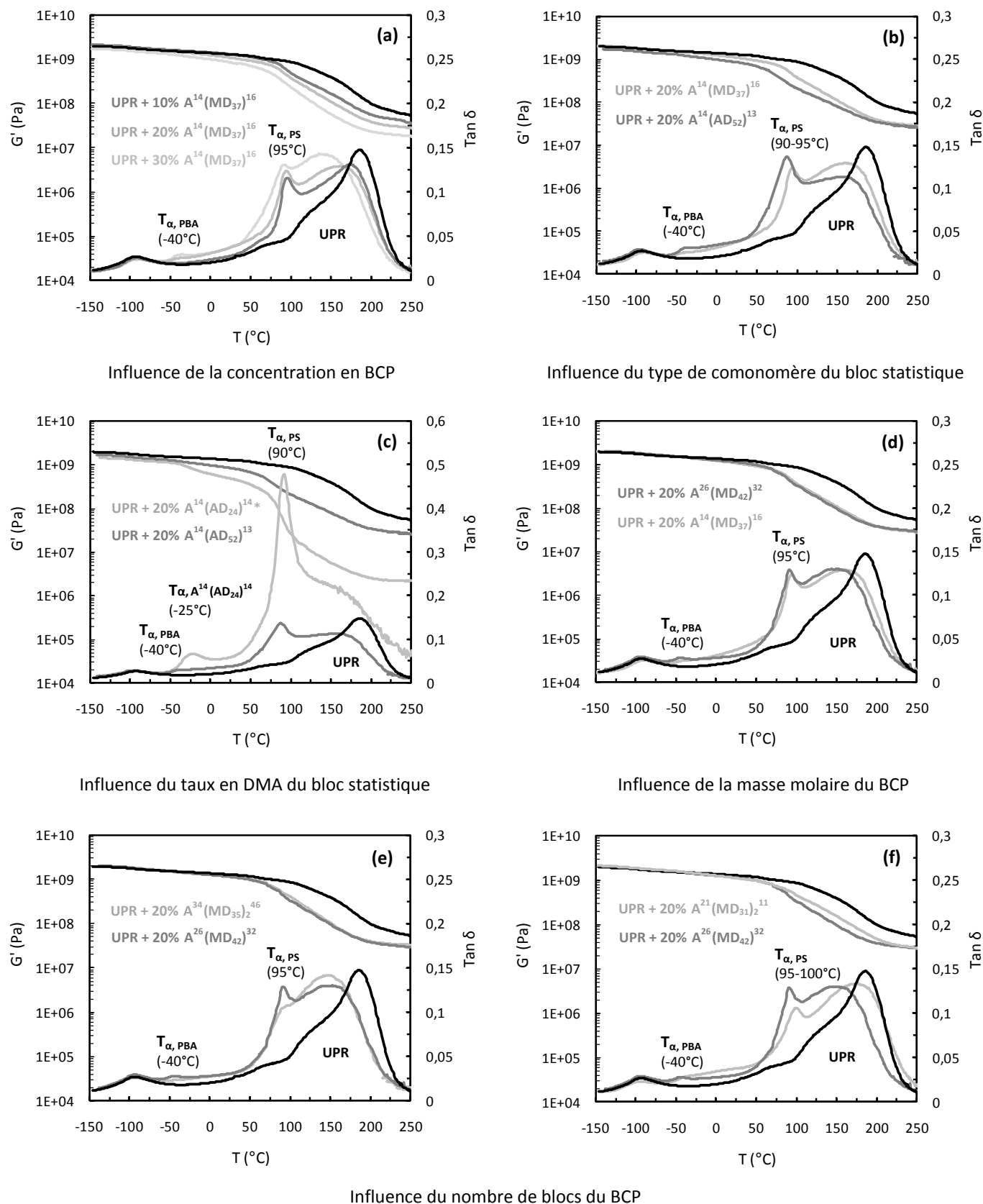
❖ **Influence du nombre de blocs du BCP**

- UPR + 20%  $A^{34}(MD_{35})_2^{46}$  vs.  $A^{26}(MD_{42})^{32}$  (Figure V.12 e)

Les thermogrammes viscoélastiques de ces matrices nanostructurées sont très proches. La fraction volumique de la phase PBA étant environ deux fois plus faible dans le cas de la matrice UPR + 20%  $A^{34}(MD_{35})_2^{46}$  (la fraction molaire en bloc PBA du BCP est environ deux fois plus faible), la relaxation du PS est alors presque inexistante.

- UPR + 20%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  vs.  $A^{26}(MD_{42})^{32}$  (Figure V.12 f)

La plastification du réseau polyester de ces matrices nanostructurées est très différente. Les blocs P(MMA-co-DMA) de 11 000 g/mol plastifient beaucoup moins le réseau que les blocs de 32 000 g/mol. Cette diminution de la plastification du réseau lorsque la masse molaire du bloc miscible diminue est confirmée par le graphe (d) qui montre que des blocs P(MMA-co-DMA) de masse molaire 16 000 g/mol engendrent une plastification intermédiaire. L'augmentation de la plastification semble toutefois plafonner pour une masse molaire de 32 000 g/mol d'après le graphe (e), le BCP  $A^{34}(MD_{35})_2^{46}$  ayant de surcroît une fraction molaire en blocs miscibles plus importante.



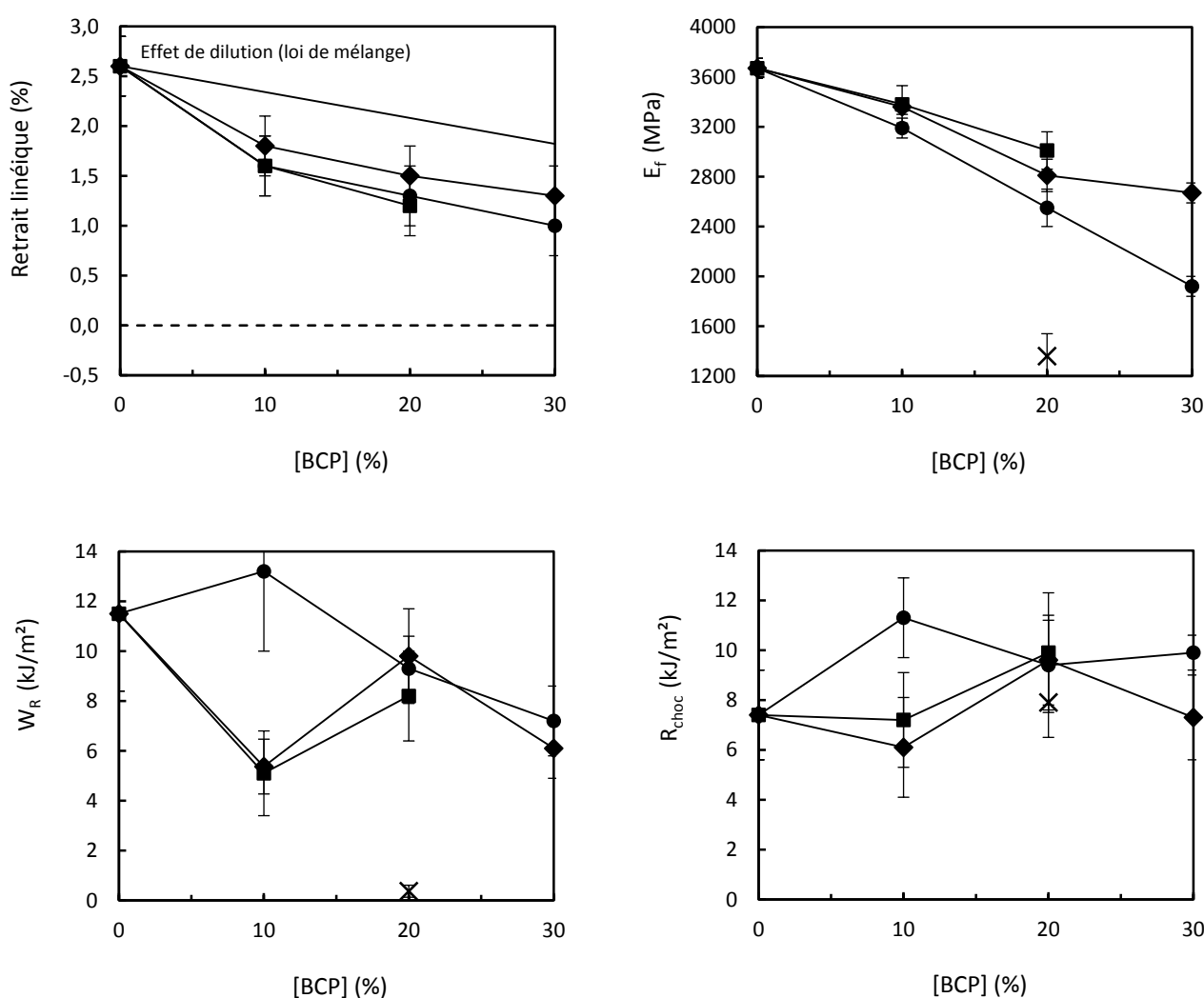
**Figure V.12.** Evolution avec la température du module  $G'$  et du facteur de perte  $\tan \delta$  de matrices UPR + x% BCP (torsion rectangulaire, 3°C/min, 1Hz).



### c) Retrait et propriétés mécaniques des matrices UPR + BCP

Le retrait et les propriétés mécaniques de matrices additives avec différents BCP sont fournis en **Figure V.13**. Les BCP nanostructurants  $A^{14}(AD_{52})^{13}$ ,  $A^{14}(MD_{37})^{16}$  et  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  ainsi que le BCP conduisant à une macroséparation de phase  $A^{14}(AD_{24})^{14}$  sont étudiés. Les fractions molaires en bloc PBA des trois BCP nanostructurants sont voisines.

Les systèmes réactifs à base de BCP nanostructurants  $A^{26}(MD_{42})^{32}$  et  $A^{34}(MD_{35})_2^{46}$  sont trop visqueux à partir de 10% de BCP pour permettre la réalisation de matrices sans bulles (incorporation d'air lors de l'homogénéisation des systèmes réactifs). Ces BCP n'ont donc pas pu être étudiés à ce niveau. La matrice UPR + 20%  $A^{14}(AD_{24})^{14}$  \* étant fissurée, son retrait n'est pas indiqué. Des échantillons non fissurés de cette matrice ont pu cependant être caractérisés mécaniquement.



**Figure V.13.** Propriétés de matrices nanostructurées UPR + x%  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  (●), UPR + x%  $A^{14}(MD_{37})^{16}$  (◆) et UPR + x%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  (■), ainsi que de la matrice macroséparée UPR + 20%  $A^{14}(AD_{24})^{14}$  \* (×) : retrait linéique, module d'élasticité en flexion ( $E_f$ ), énergie de rupture en flexion ( $W_R$ ) et résistance au choc ( $R_{choc}$ ) à 22°C.

### ❖ Influence du type de BCP sur la compensation du retrait des matrices

La compensation du retrait par les trois additifs nanostructurants étudiés [ $A^{14}(AD_{52})^{13}$ ,  $A^{14}(MD_{37})^{16}$  et  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$ ] est similaire et augmente avec le taux de BCP. Elle est supérieure à l'effet de dilution de l'additif, ce qui indique la formation de vides compensateurs de retrait (même si ces derniers ne sont pas toujours visibles en microscopie TEM). A partir de 10% de BCP, la compensation du retrait augmente uniquement par effet de dilution, la fraction volumique de vide restant constante. La compensation du retrait des matrices par la nanostructuration ne semble dépendre ni de la nature du bloc miscible, ni du nombre de blocs miscibles dans les conditions de polymérisation étudiées (polymérisation à 90°C et à pression atmosphérique). La fraction molaire en bloc PBA pourrait cependant avoir une certaine influence, cette dernière étant du même ordre de grandeur pour les trois BCP étudiés.

### ❖ Influence du type de BCP sur le module d'élasticité des matrices

La diminution du module à température ambiante des matrices, lorsque le taux de BCP nanostructurant augmente, est relativement linéaire. Le module des matrices nanostructurées dépend de la fraction volumique en PBA, de la fraction volumique de vide, ainsi que du module de la phase continue UPR + bloc miscible. La relaxation  $\alpha$  de la phase continue ayant lieu à des températures bien supérieures à 22°C (**Figure V.9** et **Figure V.12**), cette phase est vitreuse à température ambiante. Mais le module du réseau plastifié vitreux peut tout de même être inférieur à celui du réseau polyester seul. Le nombre de blocs du BCP [ $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  vs.  $A^{14}(MD_{37})^{16}$ ] ne semble pas avoir d'incidence sur le module de la matrice. En revanche, le BCP  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  entraîne une diminution plus importante du module que les deux autres BCP nanostructurants étudiés. A concentration en BCP fixée, les fractions volumiques de vide (d'après le retrait des matrices nanostructurées) et de PBA (d'après la fraction molaire en bloc PBA des BCP) des matrices nanostructurées considérées étant similaires, cette différence de rigidité provient par conséquent de la nature chimique du bloc statistique. Un bloc miscible de type P(BA-co-DMA) semble affaiblir davantage le module vitreux du réseau polyester qu'un bloc de type P(MMA-co-DMA). Par ailleurs, la relaxation  $\alpha$  de la phase PBA semble plus importante dans le cas des matrices additivées de BCP  $A^{14}(AD_{52})^{13}$ , la composition du bloc miscible ayant également une certaine influence sur la morphologie de la matrice (**Figure V.12 b**).

Le module de la matrice macroséparée UPR + 20 %  $A^{14}(AD_{24})^{14*}$  est logiquement beaucoup plus faible que celui des matrices UPR + 20% BCP nanostructurées, cette matrice étant constituée d'une phase continue  $A^{14}(AD_{24})^{14}$  liquide à température ambiante.

### ❖ Influence du type de BCP sur l'énergie de rupture des matrices

#### Energie de rupture en flexion

Les matrices UPR + BCP nanostructurées ont une résistance à la rupture plus faible que le réseau polyester à l'exception de la matrice UPR + 10%  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  qui montre un **léger renforcement (15%)**. Aux concentrations supérieures à 20% de BCP, l'énergie de rupture ne dépend pas du type de BCP.

L'énergie de rupture de la matrice macroséparée UPR + 20%  $A^{14}(AD_{24})^{14*}$  est extrêmement faible (environ 30 fois plus faible que celle du réseau polyester) en raison de la continuité de la phase  $A^{14}(AD_{24})^{14}$  liquide à température ambiante. La phase UPR est également continue d'après le comportement thermomécanique de la matrice, mais la microscopie TEM avait permis de visualiser les faiblesses de cette phase (nombreuses discontinuités, faible contact entre les nodules polyester).

### Résistance au choc

La nanostructuration permet de conserver ou d'améliorer la résistance au choc du réseau polyester. Le BCP  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  est un très bon agent renforçant à 10% dans la matrice (**53% de renforcement**). Les trois BCP nanostructurants étudiés permettent à 20% dans la matrice un **renforcement d'environ 30%**.

La matrice macroséparée UPR + 20%  $A^{14}(AD_{24})^{14*}$ , extrêmement fragile en flexion statique, est pourtant plus résistante au choc que le réseau polyester. Ce résultat montre l'importance de la combinaison de tests de types statique et choc. La phase continue  $A^{14}(AD_{24})^{14}$  de cette matrice est liquide à température ambiante aux temps classiques de sollicitation. Cependant aux temps très courts (choc), cette phase peut devenir beaucoup plus rigide (via la relaxation  $\alpha$  de ce BCP à l'état homogène), ce qui dans ce cas conduit à une augmentation remarquable de l'énergie de rupture.

### Conclusion

La nanostructuration engendre en général une amélioration de la résistance au choc du réseau polyester mais conduit la plupart du temps à une diminution de sa résistance à la rupture en flexion statique (l'amortissement de la phase PBA est plus important en choc). Cette diminution de l'énergie de rupture en flexion statique est cependant bien inférieure à celle engendrée par la macroséparation de phase qui entraîne un effondrement de cette propriété.

Le nombre de blocs du BCP ne semble pas avoir d'incidence sur la résistance à la rupture de matrices nanostructurées. A une concentration de 10% dans la matrice, le BCP  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  conduit à une bien meilleure résistance à la rupture que les BCP  $A^{14}(MD_{37})^{16}$  et  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  (alors qu'aux concentrations supérieures les énergies de rupture en choc et en flexion sont similaires). Un bloc miscible de type P(BA-co-DMA) semble donc à cette concentration bien plus efficace qu'un bloc miscible de type P(MMA-co-DMA). La plastification du réseau polyester par le bloc P(BA-co-DMA) pourrait engendrer un renforcement de ce dernier (le réseau plastifié étant cependant vitreux à température ambiante).

## ***V.2.6. Influence du taux de styrène du réseau polyester et de la température de polymérisation des matrices***

### **a) Introduction**

Les matrices relativement riches en styrène étudiées jusqu'à présent (60% de styrène dans le réseau polyester) correspondent aux matrices de composites BMC et SMC conventionnels. Lors de la mise en œuvre de ces composites, du styrène est ajouté à celui de la résine commerciale UPR (65/35), via l'incorporation de l'additif anti-retrait introduit sous forme de solution dans le styrène. L'homogénéisation de l'additif à la résine est ainsi beaucoup plus rapide. Le styrène additionnel

permet également d'abaisser la viscosité de la pâte réalisée, ce qui facilite son acheminement et son imprégnation des fibres de verre. Les matrices étudiées jusqu'alors sont polymérisées à 90°C, car l'amorceur TBEC utilisé pour l'élaboration de matrices sans bulles à partir de systèmes réactifs très visqueux à température ambiante (homogénéisation de gels UPR + BCP à 60°C) est stable aux températures inférieures. La nanostructuration des matrices UPR (40/60) + BCP polymérisées à 90°C est cependant mal définie.

L'influence du taux de styrène du réseau polyester (abaissé de 60% à 50%) et de la température de polymérisation des matrices (abaissée de 90°C à 40°C) sur la définition de la nanostructuration est tout d'abord étudiée. L'influence du taux de styrène sur les propriétés du réseau polyester, d'une matrice nanostructurée et d'une matrice conventionnelle est évaluée par la suite. La diminution du taux de styrène entraînant une augmentation de la viscosité des systèmes réactifs UPR + BCP, il est généralement impossible de les homogénéiser sans incorporer de bulles. Une matrice nanostructurée UPR (50/50) + 10% A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> exempte de bulles a tout de même pu être élaborée et caractérisée.

### **b) Influence du taux de styrène et de la température de polymérisation sur la nanostructuration des matrices**

L'influence de la température de polymérisation et du taux de styrène sur la définition de la nanostructuration est présentée en **Figure V.14** (clichés TEM), les cinq BCP nanostructurants étant étudiés.

L'effet d'un nouveau cycle de polymérisation **10h 40°C, 3h 120°C, 1h 180°C** est comparé au cycle classique **10h 90°C, 3h 120°C, 1h 180°C**. Les matrices polymérisées avec le nouveau cycle de polymérisation sont notées **UPR + x% BCP\*\***, le système d'amorçage rédox MEKP 0,1 pcr / NL-51P 0,2 pcr étant utilisé à cet effet. Le point de gel et la vitrification sont atteints au cours de la première isotherme à 40°C ou 90°C.

En ce qui concerne les BCP nanostructurants A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup>, A<sup>14</sup>(MD<sub>37</sub>)<sup>16</sup>, A<sup>26</sup>(MD<sub>42</sub>)<sup>32</sup> et A<sup>34</sup>(MD<sub>35</sub>)<sub>2</sub><sup>46</sup>, une diminution du taux de styrène ou de la température de polymérisation engendre une amélioration de la définition de la nanostructuration. Avec le BCP A<sup>21</sup>(MD<sub>31</sub>)<sub>2</sub><sup>11</sup> en revanche, les morphologies sont similaires. Il s'agit du BCP nanostructurant qui contient le moins de motifs DMA (par bloc statistique et dans la globalité du BCP). En ce qui concerne les matrices UPR + BCP étudiées, une nanostructuration bien définie nécessite donc un taux de styrène faible, une faible température de polymérisation ainsi qu'un BCP contenant un taux suffisamment élevé en motifs DMA.

Considérons un mélange UPR + BCP en cours de polymérisation avant le point de gel (on considère qu'au point de gel la morphologie est figée). Si la température du système réactif UPR + BCP (qui dépend de la température appliquée et de l'exothermie) est supérieure à la température micellaire critique (CMT), le bloc PBA est miscible dans la résine (comportement UCST démontré rhéologiquement en **Figure VII.6**). Ce dernier doit alors se ségréger au cours de la polymérisation (RIPS), la CMT augmentant tout comme la T<sub>ODT</sub> avec le taux de conversion. Pour que la nanostructuration soit la mieux définie, c'est-à-dire la plus proche possible de son état d'équilibre thermodynamique au point de gel, la cinétique de séparation de phase du bloc PBA doit être la plus rapide possible. L'enthalpie libre du mélange UPR + bloc PBA, qui gouverne l'immiscibilité du bloc PBA dans la résine, doit donc être la plus importante possible et au plus faible taux de conversion

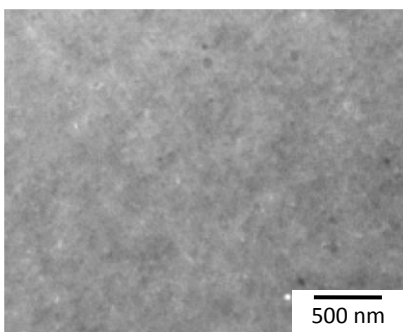
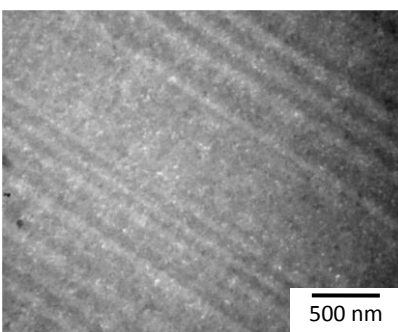
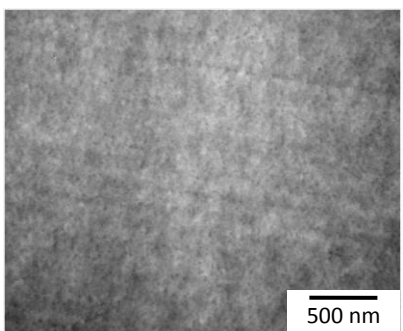
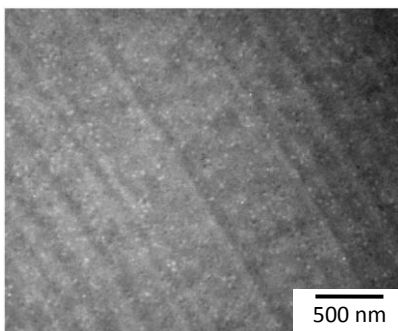
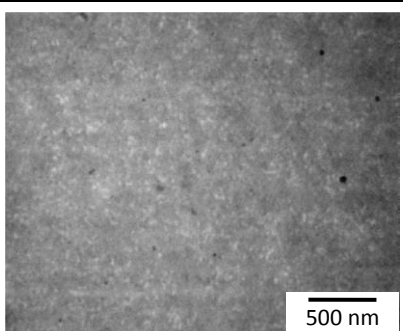
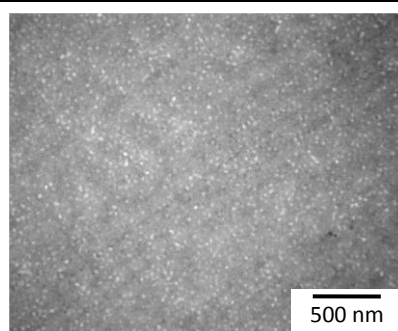
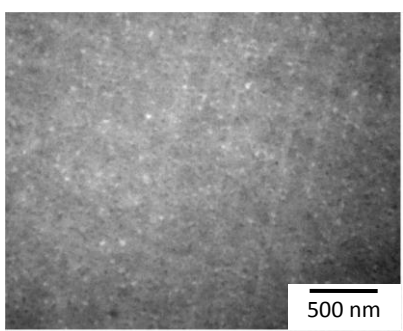
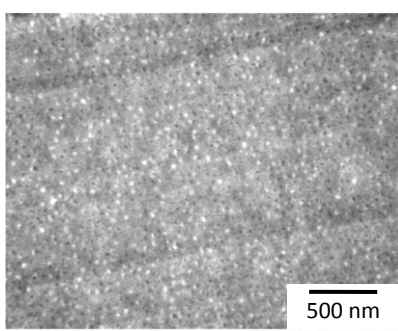
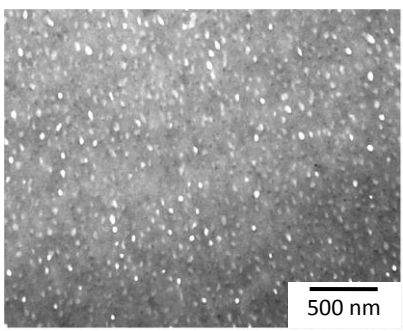
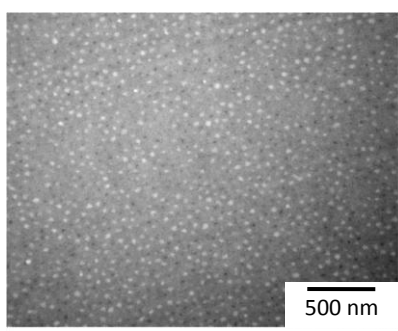
possible. La diminution du taux de styrène est favorable à la séparation de phase du bloc PBA, le styrène étant un solvant du bloc, ce qui devrait se traduire par une augmentation de la CMT. La diminution de la température de polymérisation est également favorable à la séparation de phase du bloc PBA (comportement UCST). **Pour obtenir la nanostructuration la mieux définie, il faut donc polymériser un mélange UPR + BCP de haute CMT à basse température**, le cas idéal étant la polymérisation d'un système nanostructuré à l'équilibre avec  $T < CMT$  pendant toute la polymérisation, voire  $T < T_{ODT}$  afin de conserver l'organisation de la nanostructuration.

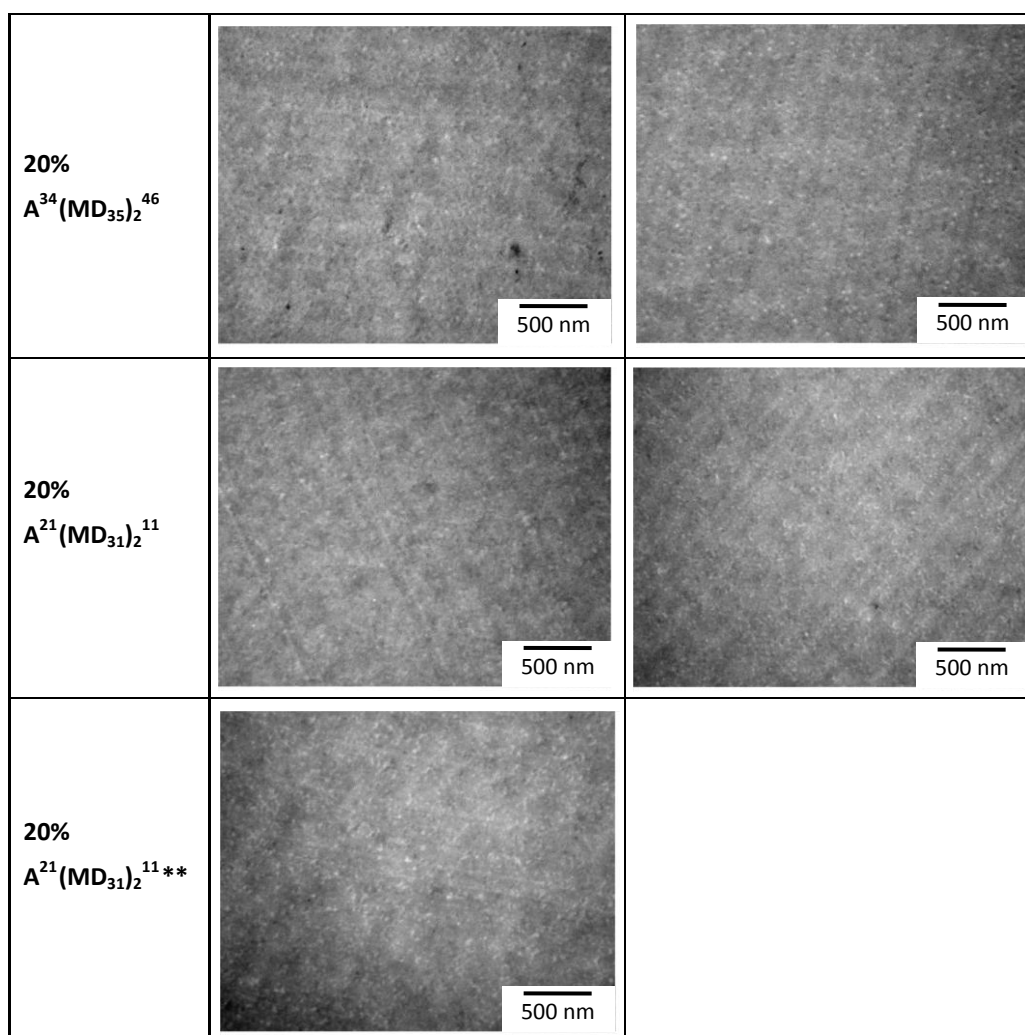
Le point de gel d'une résine UP étant atteint à faible taux de conversion (vers 10%), la cinétique de ségrégation du bloc PBA (induite par la thermodynamique) est d'une importante capitale quant à la qualité de la nanostructuration. La vitesse de ségrégation du bloc PBA peut être augmentée par la diminution de la teneur en styrène et/ou de la température de polymérisation, ce qui conduit à une amélioration de la définition de la nanostructuration dans le cas où la sélectivité de la résine UP vis-à-vis des blocs du BCP est suffisamment élevée (le bloc miscible dans le réseau doit être suffisamment riche en motifs DMA).

Le BCP  $A^{26}(MD_{42})^{32}$  permet d'obtenir les matrices nanostructurées les mieux définies. La matrice UPR (50/50) + 20%  $A^{26}(MD_{42})^{32}$  bénéficie d'une nanostructuration bien définie avec la polymérisation classique à 90°C. Le BCP  $A^{14}(MD_{37})^{16}$  nécessite en revanche une diminution du taux de styrène ainsi qu'une polymérisation à basse température (40°C) pour engendrer une morphologie aussi bien définie [matrice UPR (50/50) + 20%  $A^{14}(MD_{37})^{16**}$ ].

Le BCP  $A^{26}(MD_{42})^{32}$  semble donc particulièrement intéressant en tant qu'additif nanostructurant dans les composites BMC et SMC. En effet, ces composites étant polymérisés à 160°C, on peut espérer une nanostructuration de qualité de ce BCP dans un réseau UPR (50/50).

L'amélioration de la nanostructuration permet par ailleurs d'observer l'influence de la masse molaire du BCP sur la morphologie de la matrice. Dans le cas de la matrice UPR (50/50) + 20%  $A^{14}(MD_{37})^{16**}$ , on observe des nanodomains PBA de 20 à 30 nm de diamètre. Dans le cas des matrices UPR + 20%  $A^{26}(MD_{42})^{32**}$ , UPR (50/50) + 20%  $A^{26}(MD_{42})^{32}$  et UPR (50/50) + 20%  $A^{26}(MD_{42})^{32**}$ , des nanodomains moins concentrés et environ deux fois plus gros (40 à 60 nm de diamètre) sont observés. Les nanodomains PBA de ces matrices à nanostructuration bien définie semblent contenir des nanovides.

	UPR + x% add.	UPR (50/50) + x% add.
<b>10%</b> $A^{14}(AD_{52})^{13}$		
<b>20%</b> $A^{14}(MD_{37})^{16}$		
<b>20%</b> $A^{14}(MD_{37})^{16**}$		
<b>20%</b> $A^{26}(MD_{42})^{32}$		
<b>20%</b> $A^{26}(MD_{42})^{32**}$		



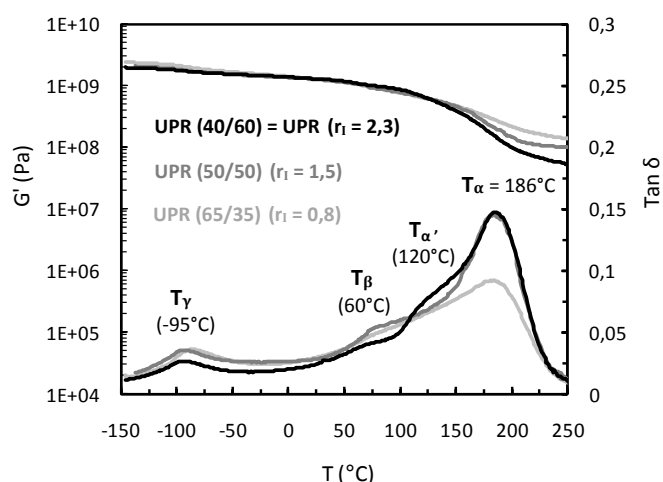
**Figure V.14.** Clichés TEM de matrices nanostructurées UPR + x% BCP et UPR (50/50) + x% BCP, polymérisées avec les cycles de polymérisation 10h 90°C, 3h 120°C, 1h 180°C (amorçage TBEC 1pcr) et 10h 40°C, 3h 120°C, 1h 180°C (\*\*) (amorçage MEKP 0,1 pcr / NL-51P 0,2 pcr) [gélification et vitrification au cours de la première isotherme].

### c) Influence du taux de styrène sur le comportement viscoélastique des matrices

L'influence du taux de styrène sur les propriétés viscoélastiques du réseau polyester et d'une matrice nanostructurée est étudiée.

#### ❖ Influence du taux de styrène sur le comportement viscoélastique du réseau polyester

L'influence du taux de styrène sur les propriétés viscoélastiques du réseau polyester est exposée en **Figure V.15**. Le réseau UPR (40/60) de référence est comparé aux réseaux UPR (50/50) et UPR (65/35) moins riches en styrène.



**Figure V.15.** Influence du taux de styrène sur l'évolution avec la température du module  $G'$  et du facteur de perte  $\tan \delta$  du réseau polyester (torsion rectangulaire, 3°C/min, 1Hz).

Les réseaux polyester UPR (50/50) et UPR (65/35) ne présentent aucune relaxation  $\alpha'$  vers 120°C. Cette relaxation avait été attribuée à une phase polyester très riche en styrène (de faible densité de réticulation) du réseau UPR (40/60) de référence. Il semble logique que cette phase riche en styrène disparaisse aux taux de styrène inférieurs.

Les variations des températures de relaxations secondaires  $\beta$  et  $\gamma$  (liées à des mobilités moléculaires locales) avec le taux de styrène ne sont pas significatives, en accord avec Cook et Delatycki [Cook *et al.*, 1974 et 1975].

Le maximum de  $\tan \delta$  du réseau UPR (65/35) est inférieur à celui des deux autres réseaux, certainement en raison de sa densité de réticulation supérieure. L'augmentation de la densité de réticulation du réseau polyester, lorsque le taux de styrène diminue de 60% à 35%, est confirmée par l'augmentation du module  $G'$  au plateau caoutchoutique (à 250°C).

La variation du taux de styrène aurait pu conduire à une évolution de la température de relaxation  $\alpha$  ( $T_\alpha$ ) du réseau polyester [Cook *et al.*, 1974], ce qui n'a pas été le cas. Lorsque le taux de styrène augmente  $T_\alpha$  augmente via la composition, mais la densité de réticulation diminue et  $T_\alpha$  diminue via la densité de réticulation. Ainsi la  $T_\alpha$  du réseau reste similaire.

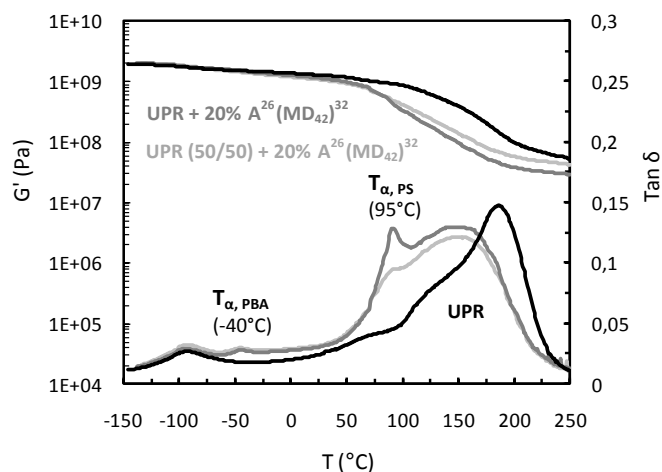
#### ❖ Influence du taux de styrène sur le comportement viscoélastique d'une matrice nanostructurée

L'influence du taux de styrène sur les propriétés viscoélastiques d'une matrice nanostructurée est étudiée en **Figure V.16**. On rappelle que la matrice UPR (50/50) + 20%  $A^{26}(MD_{42})^{32}$ , moins riche en styrène, présente une nanostructuration mieux définie que la matrice UPR + 20%  $A^{26}(MD_{42})^{32}$ .

Les températures des différentes relaxations n'évoluent pas lorsque le taux de styrène varie, ce qui avait aussi été observé pour le réseau polyester seul. La différence essentielle provient de la diminution en intensité de la relaxation du PS lorsque le taux de styrène du réseau diminue de 60% à 50%. Une diminution encore plus importante du taux de styrène conduit en général à une suppression de cette relaxation, cette dernière n'étant pas observée pour des matrices UPR (65/35) +



BCP. La diminution en intensité de la relaxation du PS engendre une légère augmentation du module de la matrice au-delà de 100°C, la fraction volumique en réseau polyester étant alors supérieure. L'amélioration de la définition de la nanostructuration via la diminution du taux de styrène, n'a pas eu pour conséquence d'augmenter l'intensité de la relaxation des nanodomains PBA. La relaxation des blocs PBA piégés dans l'interphase de la matrice UPR + 20% A<sup>26</sup>(MD<sub>42</sub>)<sup>32</sup> (interfaces diffuses) ne semble donc pas particulièrement gênée.



**Figure V.16.** Influence du taux de styrène du réseau polyester sur l'évolution avec la température du module  $G'$  et du facteur de perte  $\tan \delta$  d'une matrice nanostructurée (torsion rectangulaire, 3°C/min, 1Hz).

#### d) Influence du taux de styrène sur le retrait et les propriétés mécaniques des matrices

L'influence du taux de styrène sur le retrait et les propriétés mécaniques du réseau polyester, d'une matrice nanostructurée et d'une matrice conventionnelle est examinée.

##### ❖ Influence du taux de styrène sur le retrait des matrices

###### Retraits linéique et volumique du réseau polyester

Le **Tableau V.5** indique les densités à 22°C des résines UPR (65/35) et UPR (40/60), ainsi que des réseaux polyester correspondants. Le styrène étant moins dense que le polyester insaturé, plus une résine UP est riche en styrène, plus sa densité est faible.

Les densités des systèmes réactif et polymérisé permettent d'accéder au retrait volumique du réseau polyester. En supposant le retrait linéique identique dans les trois directions de l'espace, un retrait linéique est calculé à partir de ce retrait volumique (**Tableau V.5**). On peut alors comparer ce retrait linéique déterminé par mesure des densités, au retrait linéique classique déterminé par mesure dimensionnelle. Le retrait linéique déterminé par mesure dimensionnelle est inférieur au retrait linéique déterminé par mesure des densités. Ce résultat est assez logique, car le retrait linéique déterminé par mesure dimensionnelle ne prend pas en compte le retrait de la résine avant le point de gel, qui se fait entièrement dans l'épaisseur (la résine est fluide avant le point de gel et remplit le fond du moule). Mais les écarts-types relativement élevés des deux techniques de mesure peuvent

également contribuer aux différences rencontrées, en particulier dans le cas du réseau UPR (40/60) où l'écart entre les deux valeurs de retrait linéique est conséquent.

Le retrait linéique du réseau polyester diminue lorsque le taux de styrène passe de 60% à 50%, la polymérisation du styrène engendrant plus de retrait que celle du polyester insaturé (la fraction volumique en groupes vinyle est plus importante dans le cas du styrène). Cependant, de 50% à 35% de styrène, le retrait du réseau polyester n'évolue plus.

Systèmes	Densité avant polymérisation ± 0,01	Densité après polymérisation ± 0,01	Retrait volumique (%) par mesure des densités ± 1,5 %	Retrait linéique (%) par mesure des densités ± 0,6 %	Retrait linéique (%) par mesure dimensionnelle ± 0,3%
UPR (65/35)	1,12	1,21	7,4	2,5	2,2
UPR (50/50)	-	-	-	-	2,2
UPR (40/60) = UPR	1,03	1,15	10,4	3,6	2,6
Styrène	0,91	-	-	-	-

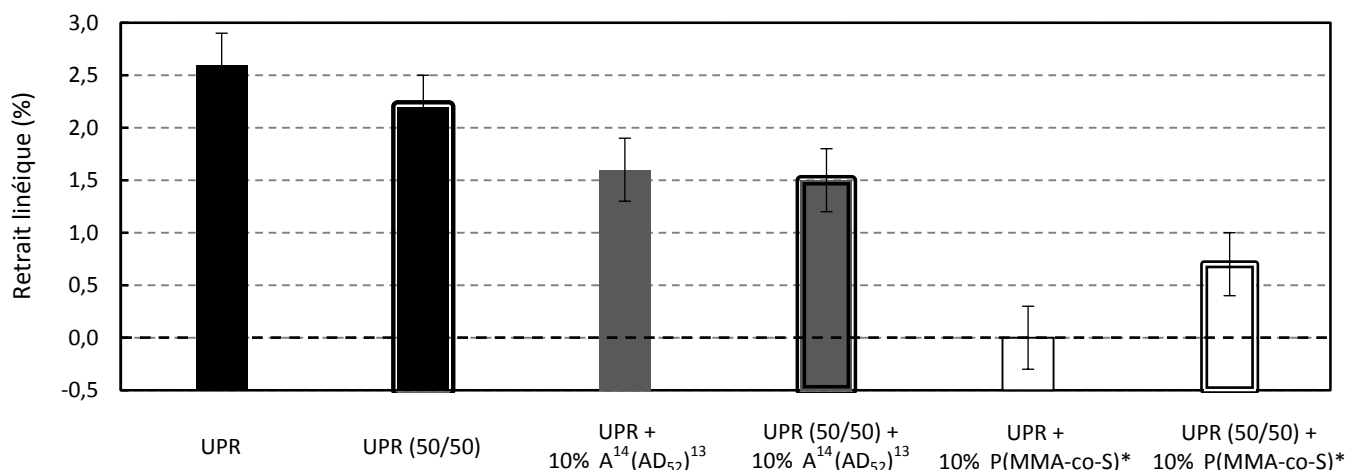
**Tableau V.5.** Retraits volumique et linéique du réseau polyester à différents taux de styrène, obtenus par mesure de la densité des systèmes réactifs et polymérisés à 22°C. Comparaison au retrait linéique obtenu par mesure dimensionnelle.

#### Retrait linéique de matrices additivées

L'influence du taux de styrène sur le retrait d'une matrice nanostructurée par 10% de A<sup>14</sup> (AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> et d'une matrice conventionnelle contenant 10% de P(MMA-co-S) est exposée en **Figure V.17**.

La nanostructuration de la matrice UPR (50/50) + 10% A<sup>14</sup> (AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> étant mieux définie que celle de la matrice UPR + 10% A<sup>14</sup> (AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> (**Figure V.14**), l'effet du taux de styrène mais aussi de la qualité de la nanostructuration est donc étudié dans ce cas.

Alors que le retrait du réseau polyester (exempt de vides) diminue significativement lorsque le taux de styrène diminue de 60% à 50%, le retrait des matrices additivées ne suit pas cette tendance (**Figure V.17**). Avec 10% de BCP nanostructurant A<sup>14</sup> (AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup>, cette diminution est extrêmement faible. Avec 10% de P(MMA-co-S), le retrait augmente de façon conséquente. La formation de vides dans la phase thermoplastique est donc plus importante avec le réseau UPR (40/60) riche en styrène. Une augmentation du retrait de polymérisation du réseau polyester entraîne une augmentation de la contrainte appliquée sur la phase thermoplastique, ce qui entraîne une augmentation de la fraction volumique de vide créée. Ainsi, une augmentation du taux de styrène peut conduire en présence d'un additif à une meilleure compensation du retrait, alors que le retrait du réseau polyester augmente.



**Figure V.17.** Influence du taux de styrène du réseau polyester sur le retrait de la matrice non additivée, d'une matrice nanostructurée par le BCP A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> et d'une matrice conventionnelle additivée de P(MMA-co-S) [le réseau UPR de référence contient 60% de styrène alors que le réseau UPR (50/50) en contient 50%].

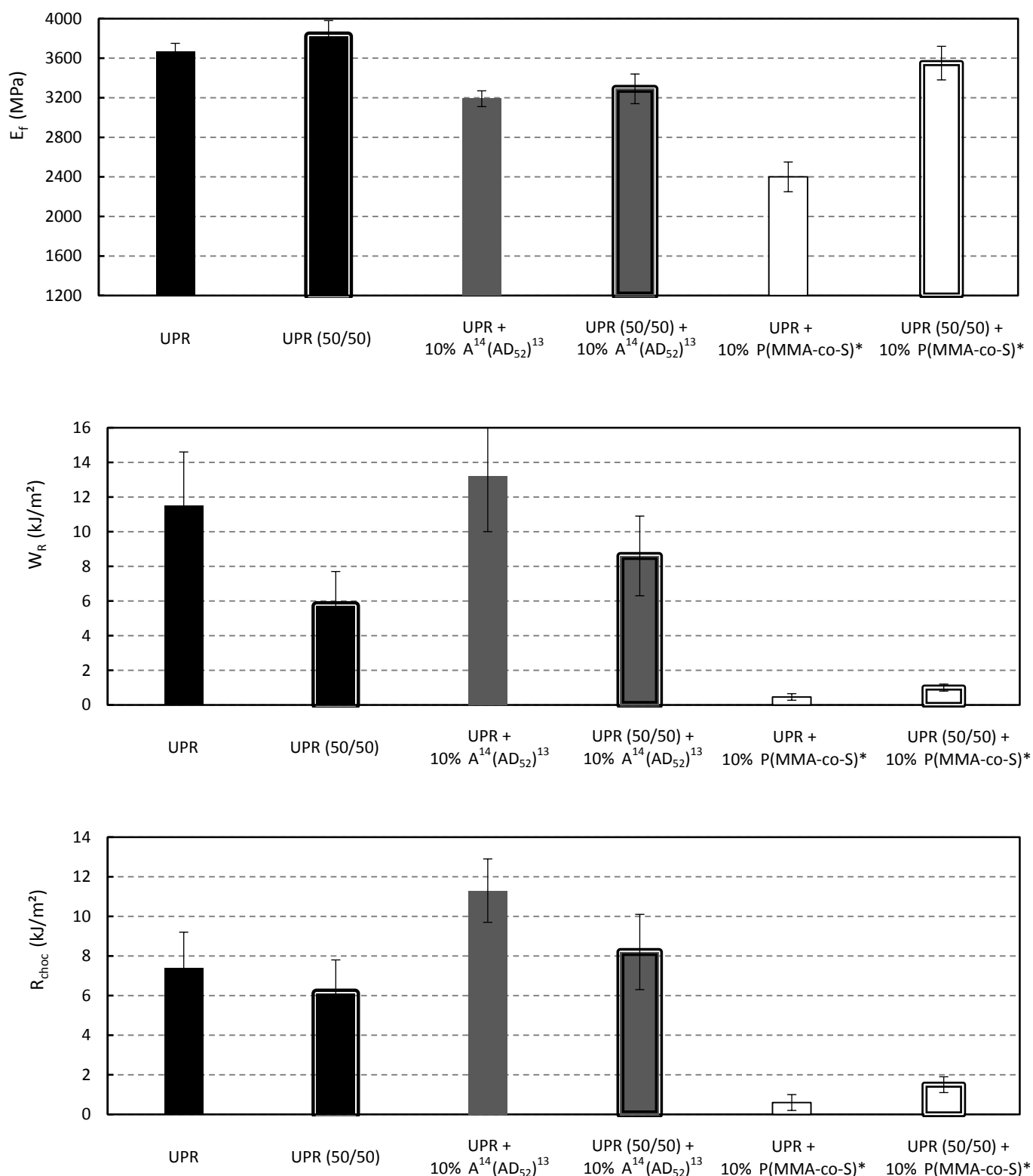
#### ❖ Influence du taux de styrène sur les propriétés mécaniques des matrices

L'influence du taux de styrène sur les propriétés mécaniques du réseau polyester, d'une matrice nanostructurée par 10% de A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> et d'une matrice conventionnelle contenant 10% de P(MMA-co-S) est exposée en **Figure V.18**.

Une diminution du taux de styrène de 60% à 50% engendre une légère augmentation du module du réseau polyester, une diminution conséquente de son énergie de rupture en flexion ( $W_R$ ), ainsi qu'une faible diminution de sa résistance au choc. Le réseau UPR (40/60) de référence, de plus faible densité de réticulation moyenne, présente de meilleures performances à la rupture que le réseau UPR (50/50).

L'évolution des propriétés mécaniques de la matrice nanostructurée par 10% de A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> est similaire à celle du réseau polyester lorsque le taux de styrène varie. La matrice UPR (50/50) + 10% A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup>, moins riche en styrène et de nanostructuration mieux définie que la matrice UPR + 10% A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup>, est cependant moins résistante à la rupture. La résistance à la rupture de la phase continue polyester a donc plus d'influence que la qualité de la nanostructuration dans ce cas. La nanostructuration du BCP A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> apporte tout de même un renforcement intéressant au réseau UPR (50/50) : +51% en flexion statique et +35% en choc (dans le cas du réseau UPR (40/60), le renforcement est meilleur en choc qu'en flexion statique).

En ce qui concerne la matrice conventionnelle contenant 10% de P(MMA-co-S), la diminution du taux de styrène engendre une forte augmentation du module attribuée à la réduction de la fraction volumique de microvides ainsi qu'à l'augmentation du module du réseau polyester. Cette diminution du volume de microvides lorsque le taux de styrène diminue entraîne une légère augmentation de la résistance à la rupture en flexion et en choc de la matrice qui reste toutefois bien plus faible que celle du réseau UPR (50/50).



**Figure V.18.** Influence du taux de styrène du réseau polyester sur les propriétés mécaniques de la matrice non additivée, d'une matrice nanostructurée par le BCP A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> et d'une matrice conventionnelle additivée de P(MMA-co-S) : module d'élasticité en flexion (E<sub>f</sub>), énergie de rupture en flexion (W<sub>R</sub>) et résistance au choc (R<sub>choc</sub>) à 22°C [le réseau UPR de référence contient 60% de styrène alors que le réseau UPR (50/50) en contient 50%].

### V.3. Conclusion

Les BCP de type PBA-b-P(BA-co-DMA) (additifs de fortes viscosités à température ambiante), bien que non manipulables en masse à température ambiante, forment des solutions très fluides dans le styrène jusqu'à des taux élevés en BCP. Une solution à 55% de A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> est ainsi facilement dosable industriellement à température ambiante.

Les BCP de type PBA-b-P(MMA-co-DMA) (additifs solides à température ambiante), comme le BCP A<sup>21</sup>(MD<sub>31</sub>)<sub>2</sub><sup>11</sup>, peuvent être dosés à l'état pur sous forme de poudre ou de granulés. Leurs solutions dans le styrène sont généralement plus visqueuses.

Mais la viscosité de la solution d'additif dans le styrène dépend aussi fortement de la masse molaire moyenne de ce dernier. La synthèse de BCP de faibles masses molaires comme les BCP A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> et A<sup>14</sup>(MD<sub>37</sub>)<sup>16</sup> est donc intéressante lorsque l'on doit limiter la viscosité de la solution d'additif.

A l'exception du système réactif UPR + 20% A<sup>14</sup>(AD<sub>24</sub>)<sup>14</sup> qui est macroséparé, les systèmes réactifs UPR + 20% BCP étudiés forment des gels à température ambiante. Ces systèmes sont donc nanostructurés avant polymérisation. Leur concentration en BCP est supérieure à la concentration critique de gélification (CGC < 20%) et leur température de transition ordre-désordre (T<sub>ODT</sub>) supérieure à 25°C. Un mélange conventionnel UPR + 20% PVAc, où le PVAc est en solution dans la résine, est beaucoup plus fluide à 25°C que ces mélanges nanostructurés.

Les morphologies conventionnelles attendues, à savoir macroséparée discrète pour les matrices UPR + P(MMA-co-S) et macroséparée co-continue pour les matrices UPR + PVAc (au-delà de 10% de PVAc), ont été retrouvées. L'analyse thermomécanique dynamique de ces matrices conventionnelles indique la formation de PS qui pourrait être situé dans les domaines riches en P(MMA-co-S) d'une part, et entre les domaines PVAc et le réseau polyester d'autre part. La formation de PS entraîne une diminution de la fraction volumique en réseau polyester ainsi qu'une diminution du taux de styrène de ce dernier.

Le P(MMA-co-S) est un excellent additif anti-retrait des matrices dans les conditions de cette étude [réseau UPR (40/60), polymérisation à 90°C et à pression atmosphérique], la totalité du retrait du réseau polyester étant compensée à tous les taux de P(MMA-co-S) étudiés (c'est-à-dire à partir de 5% d'additif). La présence d'une importante fraction volumique de vide dans la phase riche en additif est confirmée par microscopie TEM. La compensation du retrait par le PVAc est moins efficace, mais augmente progressivement avec la concentration en additif. Lorsque la température de polymérisation est relativement faible (90°C), un additif de haute T<sub>g</sub> comme le P(MMA-co-S) peut donc apporter une meilleure compensation du retrait qu'un additif de basse T<sub>g</sub> comme le PVAc. L'expansion thermique de l'additif étant relativement faible, l'effet qui prédomine est sa capacité à former des microvides en réponse au retrait de polymérisation.

Les microvides compensateurs de retrait entraînent cependant une dégradation des propriétés mécaniques de la matrice. Le module d'élasticité diminue logiquement lorsque la fraction volumique de vide augmente. Mais les microvides conduisent également à un effondrement de la résistance à la rupture en sollicitation statique et en choc. La concentration de contrainte au voisinage des microvides entraîne l'amorçage prématuré de fissures de tailles conséquentes qui conduisent à une rupture rapide du matériau. Dans le cas du PVAc, la morphologie nodulaire de la phase continue UPR à partir de 10% de PVAc contribue également à diminuer la résistance à la rupture de la matrice.

La diminution du taux de styrène du réseau polyester (de 60% à 50%) entraîne une diminution du retrait du réseau, mais conduit à une augmentation du retrait de la matrice additivée de P(MMA-co-S) car la fraction volumique de vide diminue (la contrainte exercée sur la phase thermoplastique est plus faible).

La nanostructuration du réseau polyester (nanodomaines PBA sphériques de 20 à 50 nm de diamètre dispersés dans une phase polyester continue contenant le bloc statistique miscible) est obtenue avec cinq des six BCP étudiés, le BCP  $A^{14}(AD_{24})^{14}$  ne contenant pas suffisamment de motifs diméthylacrylamide pour éviter la macroséparation de phase. La morphologie nanostructurée des matrices UPR + BCP polymérisées à 90°C est cependant relativement mal définie. Au point de gel, la séparation de phase du bloc PBA est figée dans un état loin de l'équilibre thermodynamique, les nanodomaines PBA apparaissant déformés et l'interface PBA/UPR diffuse. La définition s'améliore cependant considérablement de 10% à 20% de BCP en raison a priori de l'augmentation de la température micellaire critique du système réactif. De petits nanovides (10 à 50 nm de diamètre) peuvent parfois être observés dans les nanodomaines PBA à 20% et 30% de BCP. La nanostructuration est confirmée par la transparence des matrices, ainsi que par la relaxation du bloc PBA et l'absence de relaxation du bloc statistique (miscible dans le réseau UPR) en caractérisation thermomécanique dynamique. L'analyse thermomécanique dynamique des matrices nanostructurées et macroséparée montre la présence de PS qui pourrait être situé entre la phase PBA et le réseau polyester.

La compensation du retrait de la matrice par la nanostructuration d'un BCP augmente avec la concentration en additif. A chaque concentration en BCP étudiée (10%, 20% et 30%), la compensation du retrait est supérieure à un simple effet de dilution, ce qui traduit la présence de nanovides même lorsque ces derniers ne sont pas identifiables sur les clichés TEM (nanovides inférieurs à 10 nm qui contribuent au niveau de gris des nanodomaines PBA). La compensation du retrait des matrices nanostructurées reste cependant inférieure à celle des matrices conventionnelles additivées de PVAc ou de P(MMA-co-S). Au niveau des matrices (polymérisation à 90°C), les propriétés anti-retrait d'un BCP nanostructurant ne semblent dépendre ni de la nature du bloc miscible, ni du nombre de blocs miscibles dans le réseau.

Le module d'élasticité des matrices nanostructurées est du même ordre de grandeur que celui des matrices conventionnelles. Le nombre de blocs du BCP n'a pas d'incidence sur le module des matrices nanostructurées. Les matrices nanostructurées par un BCP de type PBA-b-P(MMA-co-DMA) sont néanmoins un peu plus rigides que les matrices nanostructurées par un BCP de type PBA-b-P(BA-co-DMA) [ $A^{14}(AD_{52})^{13}$ ], la phase continue UPR + bloc statistique étant pourtant vitreuse à température ambiante dans les deux cas. La macroséparation de phase du BCP liquide  $A^{14}(AD_{24})^{14}$  entraîne un effondrement du module.

La nanostructuration engendre en général une amélioration de la résistance au choc du réseau polyester mais conduit souvent à une diminution de sa résistance à la rupture en flexion statique (l'amortissement des nanodomaines PBA est plus important en choc). Cette diminution de l'énergie de rupture en flexion statique est cependant bien inférieure à celle engendrée par la macroséparation de phase des additifs conventionnels et du BCP  $A^{14}(AD_{24})^{14}$  [à partir de 10% en additif, l'énergie de rupture en flexion des matrices nanostructurées est 2 à 10 fois supérieure à celle des matrices à base de PVAc, et 12 à 30 fois supérieure à celle des matrices à base de P(MMA-co-S)]. La concentration de contrainte en fond de fissure est en effet plus importante dans le cas d'une microfissure amorcée au niveau d'un microvide plutôt que d'un nanodomaine PBA ou d'un nanovide

(le microvide ou le domaine nanométrique doit être pris en compte dans le défaut, ces domaines entraînant comme la fissure une déviation des lignes de force). Le renforcement du réseau polyester par 10% de BCP nanostructurant A<sup>14</sup> (AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> est particulièrement intéressant, les énergies de rupture en flexion et en choc augmentant respectivement de 15% et de 53%. En plus de la cavitation supposée des domaines élastomères PBA qui entraîne en général une augmentation de la déformation plastique du réseau par cisaillement, un bloc miscible de type P(BA-co-DMA) engendre un renforcement conséquent à faible concentration en BCP, ce qui n'est pas le cas d'un bloc de type P(MMA-co-DMA). Le nombre de blocs du BCP ne semble pas avoir d'influence sur la résistance à la rupture de la matrice nanostructurée.

La définition de la nanostructuration est grandement améliorée par la diminution du taux de styrène du réseau polyester (de 60% à 50%) ainsi que par une diminution de la température de polymérisation (de 90°C à 40°C). Ces modifications permettent dans chacun des cas d'accélérer la cinétique de séparation de phase du bloc PBA au cours de la polymérisation de la résine (RIPS), séparation de phase qui intervient de plus à un taux de conversion plus faible. La diminution de la température de polymérisation et la diminution du taux de styrène (augmentation de la température micellaire critique du système réactif) conduisent à des morphologies nanostructurées plus proches de leur état d'équilibre thermodynamique lors de la macrogélification de la phase continue polyester vers 10% de taux de conversion (gel de la morphologie). L'amélioration de la qualité de la nanostructuration via une diminution du taux de styrène conduit cependant à une compensation de retrait similaire et à une diminution de la résistance à la rupture de la matrice.

## **CHAPITRE VI**

# **CARACTÉRISATION DE COMPOSITES BMC CONVENTIONNELS ET NANOSTRUCTURÉS**





## VI. CARACTÉRISATION DE COMPOSITES BMC CONVENTIONNELS ET NANOSTRUCTURÉS

<b>VI.1.</b>	<b>Comportement rhéologique des pâtes réactives</b>	<b>220</b>
<b>VI.2.</b>	<b>Morphologie et propriétés des composites BMC</b>	<b>223</b>
VI.2.1.	<i>Introduction</i>	223
VI.2.2.	<i>Influence de la présence des charges et des fibres de verre</i>	225
	a) Influence des charges et des fibres de verre sur la nanostructuration de la matrice	225
	b) Influence des charges et des fibres de verre sur la compensation du retrait du matériau	226
	c) Influence des charges et des fibres de verre sur les propriétés mécaniques du matériau	227
	d) Conclusion sur l'influence des charges et des fibres de verre	229
VI.2.3.	<i>Matrice chargée conventionnelle vs. matrice chargée nanostructurée</i>	230
VI.2.4.	<i>Composites BMC conventionnels vs. composites BMC nanostructurés</i>	232
	a) Morphologie des composites BMC + add.	232
	b) Comportement viscoélastique des composites BMC + add.	235
	c) Retrait et propriétés mécaniques des composites BMC + add.	236
VI.2.5.	<i>Influence du type de BCP dans les composites BMC</i>	238
	a) Morphologie des composites BMC + BCP	238
	b) Retrait et propriétés mécaniques des composites BMC + BCP	241
VI.2.6.	<i>Influence du taux de styrène du réseau polyester dans les composites BMC</i>	246
	a) Influence du taux de styrène sur la nanostructuration de la matrice au sein des composites BMC	246
	b) Influence du taux de styrène sur le retrait et les propriétés mécaniques des composites BMC	248
VI.2.7.	<i>Influence du taux de fibres de verre dans les composites BMC</i>	250
VI.2.8.	<i>Influence du point et de la forme d'incorporation du BCP au cours de la mise en œuvre des compounds BMC</i>	251
	a) Cas d'un BCP caoutchoutique incorporé en solution dans le styrène avant les charges, après les charges et après les fibres de verre	251
	b) Cas de BCP solides incorporés en solution dans le styrène avant les charges et en masse après les charges	253

VI.2.9.	<i>Qualité d'aspect et émissions de composites BMC</i>	255
<b>VI.3.</b>	<b>Conclusion</b>	<b>257</b>

Les matrices ayant été étudiées au chapitre précédent, nous nous intéressons à présent à des composites BMC chargés par du carbonate de calcium et renforcés par des fibres de verre.

L'influence de l'additif BCP sur le comportement rhéologique des pâtes réactives est tout d'abord examinée, ce qui permet entre autres d'étudier la compatibilité du BCP avec les procédés industriels de mise en œuvre BMC et SMC. La morphologie et les propriétés (comportement viscoélastique, compensation du retrait et propriétés mécaniques) de différents composites BMC sont ensuite discutées. Quelques matrices chargées sont également examinées, afin de dissocier l'influence des charges de celle des fibres de verre. Des composites nanostructurés sont comparés à des composites conventionnels additivés de PVAc ou de P(MMA-co-S). L'influence de différents paramètres comme le type de BCP, le taux de styrène, le taux de fibres de verre et le point d'incorporation du BCP sur la morphologie et les propriétés des composites BMC est étudiée. La qualité d'aspect et les émissions de composites nanostructurés et conventionnels sont finalement examinées.

La composition des matrices chargées (ou des pâtes) et des composites BMC est présentée en **Tableau III.10** et en **Figure III.11**. Les matrices chargées sont polymérisées de la même manière que les matrices, à 90°C et à une pression voisine de la pression atmosphérique (post-cuissons à 120°C et 180°C). Les **composites BMC** sont en revanche **polymérisés à 160°C** à une pression de **60 bar**.

## VI.1. Comportement rhéologique des pâtes réactives

Le comportement rhéologique en cisaillement à 25°C de la pâte non additivée, de pâtes conventionnelles additivées de PVAc, ainsi que de pâtes additivées de BCP est présenté en **Figure VI.1**. Le **Tableau VI.1** expose les propriétés rhéologiques en fréquence ( $G'$ ,  $G''$  et  $|G^*|$  à 1 rd/s) ainsi que les viscosités en écoulement à faible taux de cisaillement des pâtes. Le BCP caoutchoutique  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  et le BCP solide  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  ont été sélectionnés pour cette étude rhéologique.

Les pâtes étudiées sont des **suspensions concentrées à 65% de charges  $CaCO_3$  (43% vol.)** dispersées dans une phase continue UPR + add. (les systèmes réactifs UPR + add. ont été étudiés au chapitre précédent). Les pâtes contiennent également environ 1% de démoulant pulvérulent (stéarate de calcium) et 1% d'agent mouillant et dispersant (tensioactif de type ester de phosphate) qui stabilise la suspension par répulsion stérique entre les particules primaires  $CaCO_3$ , le diamètre moyen de ces particules étant d'environ **3  $\mu m$** .

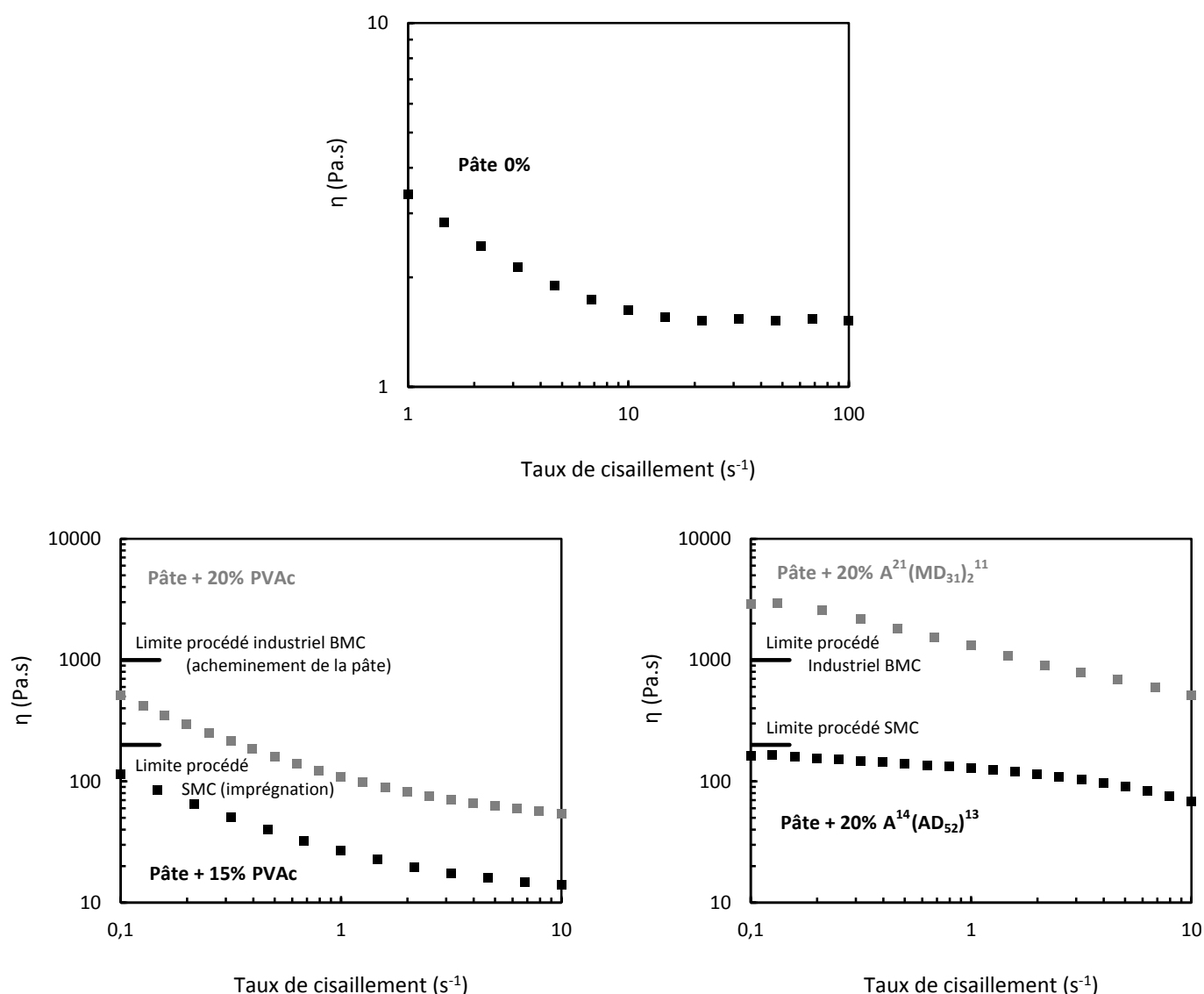
En ce qui concerne les systèmes réactifs non formulés, les mélanges UPR + PVAc sont monophasés à 25°C. Les mélanges réactifs UPR + 20%  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  et UPR + 20%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  sont quant à eux nanostructurés à température ambiante (mélanges transparents avec  $G' > G''$ ). Mais en systèmes formulés, la présence des charges et de l'ester de phosphate pourraient avoir une influence sur la morphologie de la phase continue UPR + BCP.

Le comportement rhéologique des pâtes contenant une phase UPR + add. macroséparée [cas du P(MMA-co-S) et du BCP  $A^{14}(AD_{24})^{14}$ ] n'a pas été étudié.

Les pâtes réactives doivent être relativement fluides pour imprégner correctement les fibres de verre en **procédé SMC** (cisaillement estimé à  $1,5 \text{ s}^{-1}$  dans le système de calandrage), la viscosité limite étant de **200 Pa.s** ( $|\eta^*|$  à  $1 \text{ rd/s}$ , procédé conventionnel à  $25^\circ\text{C}$ ). En procédé BMC, le malaxeur permet d'obtenir une bonne imprégnation des fibres avec des pâtes éventuellement très visqueuses (cisaillement estimé à  $26 \text{ s}^{-1}$ ). En **procédé BMC industriel** cependant, la viscosité des pâtes doit être suffisamment faible pour que ces dernières soient acheminées par écoulement jusqu'au malaxeur, la viscosité limite étant de **1000 Pa.s** ( $|\eta^*|$  à  $1 \text{ rd/s}$ , procédé conventionnel à  $25^\circ\text{C}$ ).

#### ❖ Comportement rhéologique de la pâte non additivée (pâte 0%)

La pâte sans additif présente un comportement rhéofluidifiant (**Figure VI.1**). La phase continue UPR (40/60) ayant un comportement quasi newtonien, ce comportement rhéofluidifiant est attribué à une réorganisation des charges vers une structure facilitant l'écoulement. Au-delà de  $10 \text{ s}^{-1}$ , cette structure est atteinte et le comportement de la suspension devient newtonien.



**Figure VI.1.** Evolution de la viscosité de pâtes + x% add. avec le taux de cisaillement ( $T=25^\circ\text{C}$ ).

Pâtes + x% add.	G' (Pa) 1 rd/s	G'' (Pa) 1 rd/s	G*  (Pa) 1 rd/s =  η*  (Pa.s)	tan δ <sup>-1</sup> 1 rd/s	η (Pa.s) 0,1 s <sup>-1</sup> *
Pâte 0%	0,6	1,5	1,6	0,4	1,5
Pâte + 15% PVAc	120	70	140	1,7	120
Pâte + 20% PVAc	580	500	760	1,2	520
Pâte + 20% A <sup>14</sup> (AD <sub>52</sub> ) <sup>13</sup>	30	110	120	0,3	160
Pâte + 20% A <sup>21</sup> (MD <sub>31</sub> ) <sub>2</sub> <sup>11</sup>	2000	2700	3400	0,7	2900

\*  $\dot{\gamma} > 0,1 \text{ s}^{-1}$  si couple trop faible à  $0,1 \text{ s}^{-1}$

**Tableau VI.1.** Propriétés rhéologiques en fréquence et en écoulement de pâtes + x% add. (T=25°C).

D'après le **Tableau VI.1**, la pâte non additivée a un caractère visqueux prédominant ( $G'' > G'$ ). Sa viscosité est 30 fois supérieure à celle de sa phase continue UPR (40/60).

#### ❖ Comportement rhéologique des pâtes additivées de PVAc

Comme dans le cas de la pâte sans additif, le comportement rhéofluidifiant des pâtes additivées de PVAc est attribué à une réorganisation des charges, la phase continue UPR + PVAc ayant un comportement quasi newtonien (**Figure VI.1** et **Figure V.3**). La pâte à 15% de PVAc est suffisamment fluide pour être utilisée en procédés industriels BMC et SMC. La pâte à 20% de PVAc peut être utilisée en procédé industriel BMC mais est en revanche trop visqueuse pour imprégner correctement les fibres de verre en procédé SMC.

D'après le **Tableau VI.1** les viscosités des pâtes à 15% et 20% de PVAc sont respectivement 200 fois et 600 fois supérieures à celle de leur phase continue UPR + PVAc. Plus la viscosité de la phase continue est importante, plus les charges contribuent à augmenter la viscosité. Les pâtes additivées de PVAc ont un caractère élastique prédominant ( $G' > G''$ ) alors que leur phase continue UPR + PVAc est exclusivement visqueuse. Les pâtes à base de PVAc sont donc des gels faibles malgré leur fluidité apparente (la pâte à 15% de PVAc est très fluide).

#### ❖ Comportement rhéologique des pâtes additivées de BCP

La rhéofluidification due à la réorganisation des charges est également présente dans le cas des pâtes + 20% BCP. En revanche, la rhéofluidification de la phase continue UPR + BCP semble être fortement atténuée en présence des charges et du tensioactif (**Figure VI.1** et **Figure V.3**). D'après le **Tableau VI.1**, les pâtes + 20% BCP ont un comportement visqueux prédominant ( $G' < G''$ ), alors que le système réactif seul UPR + 20% BCP a les propriétés d'un gel ( $G' > G''$ ). Les charges CaCO<sub>3</sub> et/ou le tensioactif (agent mouillant et dispersant) ont donc engendré une diminution de la T<sub>ODT</sub> du système réactif UPR + 20% BCP qui est devenue inférieure à 25°C (l'influence des charges et du tensioactif sur la T<sub>ODT</sub> du système réactif est étudiée en **Figure VII.11** et en **Figure VII.9**).

La pâte + 20% A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> est même plus fluide que le système réactif UPR + 20% A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup>. Cette pâte + 20% BCP est plus fluide que la pâte + 20% PVAc. Elle est compatible avec les procédés industriels BMC et SMC à 25°C.

La pâte + 20%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  est en revanche trop visqueuse à 25°C pour être utilisée en procédé industriel SMC ou BMC.

Il est difficile d'expliquer pourquoi les pâtes additivées de PVAc ont un comportement élastique prédominant alors que les pâtes additivées de BCP ont un comportement plutôt visqueux, même si la  $T_{ODT}$  de la phase continue UPR + BCP est inférieure à la température ambiante. Il semblerait que les interactions entre les charges soient plus faibles dans le cas de l'additif BCP. Cet effet est bien visible dans le cas de la pâte + 20%  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  où la rhéofluidification est de ce fait relativement faible.

Si on classe l'ensemble des BCP étudiés par ordre croissant des viscosités à 25°C des pâtes + 20% BCP, on obtient :

$$A^{14}(AD_{24})^{14} < A^{14}(AD_{52})^{13} < A^{14}(MD_{37})^{16} < A^{21}(MD_{31})_2^{11} < A^{26}(MD_{42})^{32} < A^{34}(MD_{35})_2^{46}$$

la pâte + 20%  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  étant suffisamment fluide pour permettre la mise en œuvre industrielle de compounds BMC et SMC à 25°C, et la pâte + 20%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  trop visqueuse.

Plus la viscosité et la masse molaire moyenne du BCP sont élevées, plus la viscosité de la pâte additivée de BCP est importante.

## VI.2. Morphologie et propriétés des composites BMC

### VI.2.1. Introduction

La morphologie des composites BMC + add. (additifs conventionnels et BCP) est analysée par microscopie TEM. Les propriétés des composites (comportement viscoélastique, compensation du retrait, module d'élasticité et résistance à la rupture en flexion) sont étudiées par la suite. Quelques matrices chargées sont également examinées afin de distinguer l'influence des charges de celle des fibres de verre.

Les composites BMC sont polymérisés à température et à pression élevées (160°C, 60 bar), alors que les matrices seules, étudiées au chapitre précédent, sont polymérisées à faible température (polymérisation à 90°C puis post-polymérisations à 120°C et 180°C) et à faible pression (pression voisine de la pression atmosphérique). La cinétique de polymérisation des composites (point de gel en quelques secondes) est également plus rapide que celle des matrices (point de gel en quelques minutes). Les matrices chargées sont polymérisées dans les mêmes conditions que les matrices (même si les conditions réelles de polymérisation sont tout de même différentes en raison de la plus faible exothermie de polymérisation des pâtes et de leur meilleure conductivité thermique). Il convient d'avoir à l'esprit que ces différences de conditions de polymérisation peuvent avoir une influence conséquente sur la morphologie et les propriétés des matériaux étudiés, en particulier sur le retrait.

L'influence de la présence des charges et des fibres de verre sur la morphologie et les propriétés des matériaux est tout d'abord étudiée. Les additifs nanostructurants sont ensuite comparés aux additifs conventionnels dans les matrices chargées et dans les composites BMC. L'influence de différents paramètres comme le type de BCP, le taux de styrène du réseau polyester, le taux de fibres de verre, et le point d'incorporation du BCP (lors de la mise en œuvre du compound) sur la morphologie et les

propriétés des composites BMC est étudiée par la suite. La qualité d'aspect et les émissions de composites nanostructurés et conventionnels sont finalement examinées.

#### ❖ Morphologie des composites

Les fibres de verre des composites BMC ne peuvent être observées sur les clichés TEM, ces dernières n'ayant pu être découpées par le couteau en diamant. La morphologie de la matrice au voisinage de l'interface fibres de verre / matrice est également inobservable (cette partie de la matrice a été altérée lors de la découpe et n'est pas identifiable).

Les clichés TEM présentent des particules primaires de charges bien dispersées (pas d'agglomérats). Les charges apparaissent cependant altérées par la découpe et décollées de la matrice. La morphologie de la matrice au voisinage de l'interface charges / matrice est néanmoins observable.

#### ❖ Retrait des composites

Le retrait des matrices chargées peut être rigoureusement comparé à celui des matrices, ces matériaux étant polymérisés dans les mêmes conditions (90°C, pression atmosphérique). Sans additif thermoplastique, le retrait du réseau polyester en présence de charges est assimilé au retrait du réseau polyester seul (retrait linéique de 2,6%).

Les composites BMC sont polymérisés dans des conditions différentes (160°C, 60 bar, cinétique de polymérisation plus rapide), ce qui peut avoir une influence conséquente sur le retrait du réseau polyester ainsi que sur sa compensation (via la fraction volumique de vide dans la phase thermoplastique). Le retrait du réseau polyester dans ces conditions de polymérisation est inconnu : une augmentation de la température du milieu entraîne une diminution du retrait via une plus grande expansion thermique du système réactif, mais une augmentation de la pression entraîne une augmentation du retrait (voir partie I.3.3). Par ailleurs, la valeur de retrait mesurée pour le composite BMC non additivé n'est pas pertinente, ce composite présentant des macrofissures dans les conditions de polymérisation industrielles utilisées. Le retrait du composite BMC 0% non fissuré étant inconnu, la fraction volumique de vide des composites BMC additivés ne peut donc pas être estimée à l'aide des valeurs de retrait. La mesure du retrait des composites BMC (moulés par compression dans un moule métallique) est beaucoup plus précise que celle des matrices et des matrices chargées (moulées dans un moule en PTFE à pression atmosphérique). Même si la compensation du retrait des composites BMC additivés semble totale visuellement, on est capable de mesurer le très faible retrait de ces matériaux, retrait qui peut d'ailleurs être parfois négatif (une expansion étant préférable quant à la qualité d'aspect du composite).

#### ❖ Résistance à la rupture des composites

Au niveau de la résistance à la rupture des composites BMC et des matrices chargées, seule l'énergie de rupture en flexion statique ( $W_R$ ) est discutée. Les valeurs de contrainte et de déformation à la rupture en flexion sont consultables en **Annexe 3**, les principales propriétés caractérisées y étant répertoriées.

Contrairement aux matrices et aux matrices chargées qui ont un comportement fragile, les composites BMC renforcés par des fibres de verre présentent deux ruptures au cours d'un essai de flexion (**Figure VI.4**). La première rupture est obtenue lorsque la contrainte maximale est atteinte, ce

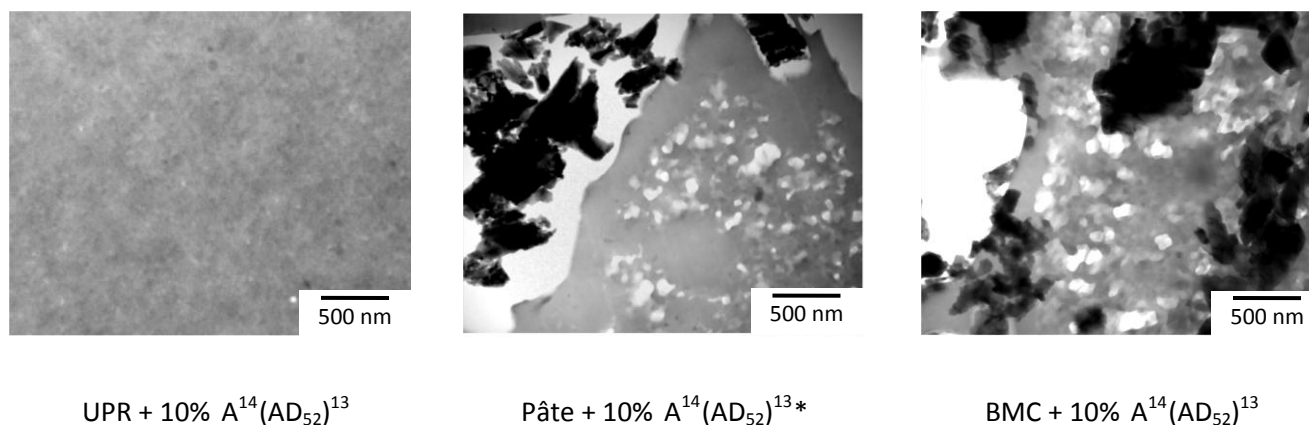
qui coïncide avec l'appariation de macrofissures à la surface du composite. Aux déformations supérieures, la contrainte diminue progressivement jusqu'à la rupture totale du matériau (deuxième rupture). Dans cette étude, seule l'énergie absorbée à la première rupture est considérée ( $W_R = W_{R1}$ ), les composites BMC et SMC n'étant pas utilisés en tant que pièces de structure mais plutôt en tant que pièces d'aspect. Par ailleurs, l'énergie absorbée entre la première rupture et la rupture totale présente un écart-type bien trop important pour être discutée.

### VI.2.2. Influence de la présence des charges et des fibres de verre

L'influence de la présence des charges  $\text{CaCO}_3$  et des fibres de verre est déterminée en comparant la morphologie et les propriétés d'une matrice, d'une matrice chargée et d'un composite BMC nanostructurés par 10% de BCP  $\text{A}^{14}(\text{AD}_{52})^{13}$ . Dans le cas de la matrice chargée et du composite BMC étudiés dans cette partie, le BCP a été introduit avant les charges dans le disperseur, sous forme de solution dans le styrène.

#### a) Influence des charges et des fibres de verre sur la nanostructuration de la matrice

L'influence des charges et des fibres de verre sur la morphologie d'une matrice nanostructurée par 10% de  $\text{A}^{14}(\text{AD}_{52})^{13}$  est présentée en **Figure VI.2**.



**Figure VI.2.** Clichés TEM d'une matrice, d'une matrice chargée et d'un composite BMC nanostructurés par le BCP  $\text{A}^{14}(\text{AD}_{52})^{13}$  [des clichés à plus faible grandissement sont exposés en Annexe 2].

Comme on l'a vu précédemment, la matrice UPR + 10%  $\text{A}^{14}(\text{AD}_{52})^{13}$  est constituée de nanodomaines PBA de 20 à 50 nm dispersés dans une phase continue UPR contenant le bloc statistique miscible (les nanodomaines PBA apparaissent plus clairs que le réseau polyester sur les clichés). La nanostructuration de la matrice seule n'est pas très bien définie mais elle est néanmoins visible et homogène. La cavitation du cœur des micelles est relativement faible dans le cas de la matrice seule, les nanovides étant inobservables sur le cliché TEM mais bien présents d'après la compensation du retrait (nanovides inférieurs à 10 nm).

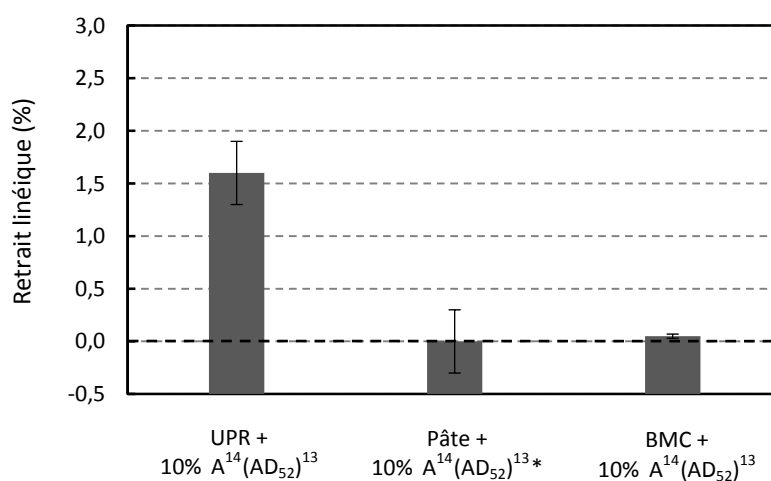


La nanostructuration de la matrice est également observée dans le cas de la matrice chargée et du composite BMC mais elle est moins homogène. Des zones non structurées apparaissent. Le pourtour des charges montre presque toujours une absence de nanostructuration sur une distance d'environ 200 nm. Au cœur de la matrice, certaines zones de plusieurs  $\mu\text{m}$  ne présentent également aucune structuration visible (voir clichés à plus faible grandissement en **Annexe 2**). Les zones nanostructurées apparaissent plus contrastées que dans le cas de la matrice seule, en raison de la cavitation consécutive d'un bon nombre de nanodomaines PBA, les nanovides formés pouvant atteindre 300 nm de diamètre (les nanovides de 10 à 300 nm de diamètre apparaissent blancs sur les clichés, les nanovides de tailles inférieures ne sont pas visibles mais contribuent aux niveaux de gris des domaines PBA). Les charges et certainement les fibres de verre ont donc permis une forte augmentation de la cavitation des nanodomaines PBA.

Intéressons-nous à présent aux zones non structurées observées dans le cas de la matrice chargée et du composite BMC. Dans le cas du composite BMC, la température élevée et la cinétique rapide de polymérisation pourrait gêner la séparation de phase du bloc PBA avant le point de gel. Cependant, la matrice chargée est polymérisée dans les mêmes conditions que la matrice et comporte elle aussi de larges zones non structurées. L'absence de structuration sur certaines zones semble par conséquent plutôt due à la formulation, c'est à dire aux charges et/ou au tensioactif. Le tensioactif étant miscible dans la résine polyester, il pourrait avoir une certaine influence sur la miscibilité du bloc PBA dans cette dernière et conduire à une diminution de la CMT du système réactif UPR + BCP. Les charges pourraient, via leur moment dipolaire élevé (cristal ionique  $\text{CaCO}_3$ ), avoir une influence similaire. L'effet du tensioactif et des charges sur la  $T_{\text{ODT}}$  (et donc par extension sur la CMT) du système réactif est étudié en **Figure VII.9** et en **Figure VII.11**.

### b) Influence des charges et des fibres de verre sur la compensation du retrait du matériau

Le retrait de la matrice seule (1,6%) est relativement élevé en raison de la faible cavitation des nanodomaines PBA (**Figure VI.3**). L'important volume de vide généré dans ces domaines en présence des charges se traduit en revanche par une compensation « totale » du retrait de la matrice chargée (retrait de  $0 \pm 0,3\%$ ) et du composite BMC (retrait de  $0,05 \pm 0,02\%$ ).



**Figure VI.3.** Retrait linéique à 22°C d'une matrice, d'une matrice chargée et d'un composite BMC nanostructurés par le de BCP  $\text{A}^{14}(\text{AD}_{52})^{13}$ .

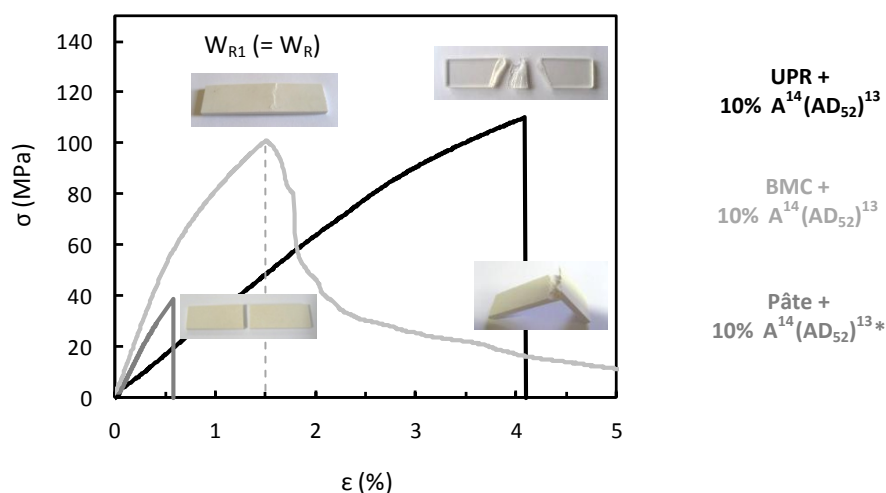
La compensation du retrait de la matrice chargée et du composite BMC semble effectivement totale par rapport au retrait du réseau polyester qui est de 2,6%. Cependant, pour un composite BMC ou SMC, un retrait de 0,05% est en réalité relativement important car il correspond à un système de type LS (low shrink). Un tel retrait peut entraîner sur des pièces composites d'environ 1 m de large un phénomène de voilage assez important et conduit de plus généralement à une mauvaise qualité d'aspect.

L'effet remarquable des charges (et des fibres de verre pas extension) sur la compensation du retrait des matrices à morphologie co-continue UPR + PVAc observé par Bucknall (voir **Figure I.38**), est donc étendu dans cette étude aux matrices nanostructurées. Les charges et les fibres de verre exercent des contraintes sur la matrice au cours de sa polymérisation en s'opposant au retrait de cette dernière. Ces contraintes supplémentaires permettent une cavitation importante de la phase thermoplastique, qu'il s'agisse d'une phase PVAc continue ou de nanodomaines PBA. Les microvides (cas des matériaux conventionnels) et les nanovides (cas des matériaux nanostructurés) peuvent croître tout au long de la polymérisation du matériau ainsi que de lors de son refroidissement.

### c) Influence des charges et des fibres de verre sur les propriétés mécaniques du matériau

Le comportement mécanique en flexion à température ambiante d'une matrice, d'une matrice chargée et d'un composite BMC nanostructurés par le BCP A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> est présenté en **Figure VI.4**.

Si l'on compare la courbe contrainte-déformation de la matrice à celle de la matrice chargée, on observe que les charges augmentent considérablement le module mais abaissent énormément l'énergie de rupture du matériau (via la diminution de la contrainte et de la déformation à la rupture). Cette influence des charges CaCO<sub>3</sub> microniques sur le comportement mécanique d'un tel matériau est bien connue [Xu *et al.*, 2005]. Les charges sont des zones de concentration de contrainte. L'adhésion des charges à la matrice étant de plus relativement faible, l'interface charges / matrice est une zone propice à l'amorçage de microfissures (voir **Figure I.36**). Ces microfissures conduisent à la rupture de la matrice chargée à environ 0,6% de déformation.

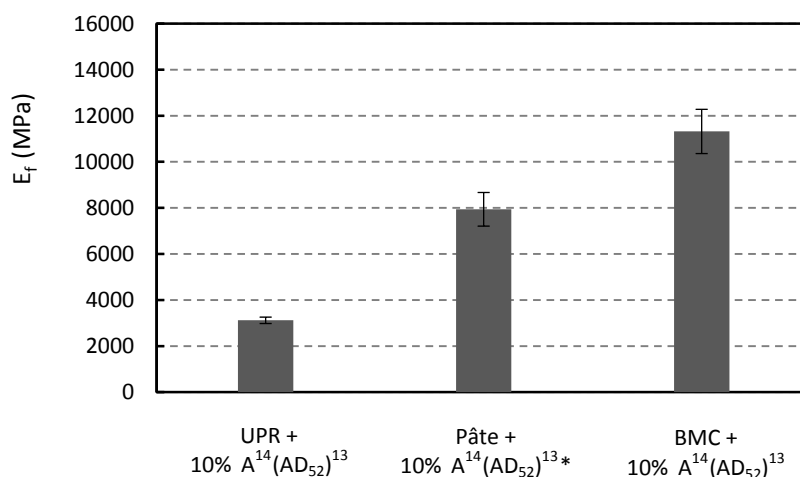


**Figure VI.4.** Comportement mécanique en flexion (courbe contrainte-déformation) à 22°C d'une matrice, d'une matrice chargée et d'un composite BMC nanostructurés par le BCP A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup>.

Les fibres de verres permettent d'augmenter le module d'élasticité et la résistance à la rupture de la matrice chargée. Au sein du composite BMC, les fibres de verre sont capables de ralentir voire de stopper la propagation des microfissures amorcées à l'interface charges / matrice, par ancrage et déviation de ces dernières. Les fibres de verre sont comme les charges des zones de concentration de contrainte en raison de leur module élevé, mais la bonne adhésion des fibres de verre à la matrice via l'ensimage rend plus difficile l'amorçage de fissures à l'interface. Vers 0,6% de déformation, la rupture de la matrice chargée indique la présence de microfissures dans la matrice du composite BMC. Au-delà de cette déformation, ces microfissures se propagent petit à petit entre les fibres de verre (voir **Figure I.37**) jusqu'à ce qu'une fissure macroscopique apparaisse à la surface du composite vers 1,5% de déformation, ce qui correspond à la première rupture nommée R1 (rupture étudiée dans cette étude via l'énergie de rupture  $W_R$ ). Aux déformations plus importantes, la contrainte chute, mais les fibres de verre s'opposent à la propagation de la macrofissure et une grande quantité d'énergie est encore consommée avant la rupture totale du composite (contrairement à la matrice seule et à la matrice chargée qui ont un comportement fragile). Le déchaussement progressif des fibres de la matrice conduit aux alentours de 10% de déformation à la rupture totale du composite nommée R2. L'énergie de rupture totale du composite BMC ( $W_{R2}$ ) n'est pas considérée dans cette étude pour les raisons évoquées en introduction VI.2.1.

#### Module d'élasticité des matériaux

Les modules de flexion des différents matériaux (déduts des courbes contrainte-déformation précédentes) sont exposés en **Figure VI.5**. Le module des charges est d'environ 35 GPa à température ambiante, celui des fibres de verre étant d'environ 75 GPa.



**Figure VI.5.** Module d'élasticité en flexion ( $E_f$ ) à 22°C d'une matrice, d'une matrice chargée et d'un composite BMC nanostructurés par le BCP  $A^{14}(AD_{52})^{13}$ .

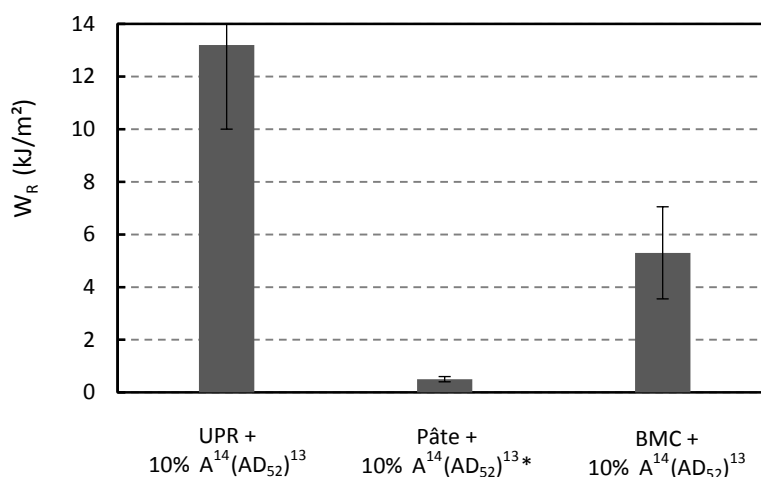
Le module de la matrice chargée (43% vol. de charges  $CaCO_3$ ) est 2,5 fois plus élevé que celui de la matrice (7,9 GPa contre 3,1 GPa). Le module du composite BMC (11% vol. de fibres de verre) est supérieur de 42% à celui de la matrice chargée (11,3 GPa contre 7,9 GPa).

Les modules de la matrice chargée et du composite BMC se situent entre les modules de Reuss et de Voigt (définis en partie V.2.4.c) calculés à l'aide des modules de la matrice et des charges dans le cas

de la matrice chargée, et des modules de la matrice chargée et des fibres de verre dans le cas du composite BMC. Les modules expérimentaux sont bien supérieurs aux modules de Reuss qui supposent un mouillage total des charges et des fibres de verre. Le mouillage des charges et des fibres de verre semble donc correct dans les matériaux étudiés, même s'il est impossible de quantifier réellement le mouillage via les modules d'élasticité (dans le cas de la matrice chargée, les modules de Reuss et de Voigt sont surestimés car le module de la matrice en présence de charges est inférieur à celui de la matrice seule en raison du plus grand volume de vide).

#### Energie de rupture des matériaux

Les énergies de rupture en flexion ( $W_R$ ) sont exposées en **Figure VI.6**. Les charges ont un impact désastreux sur l'énergie de rupture du matériau qui diminue de 96% de la matrice à la matrice chargée. Les fibres de verre permettent au composite BMC d'avoir une résistance à la rupture acceptable malgré la présence des charges, l'énergie de rupture du composite BMC restant tout de même 60% plus faible que celle de la matrice.



**Figure VI.6.** Energie de rupture en flexion ( $W_R$ ) à 22°C d'une matrice, d'une matrice chargée et d'un composite BMC nanostructurés par le BCP A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup>.

#### **d) Conclusion sur l'influence des charges et des fibres de verre**

La nanostructuration de la matrice est également obtenue en présence de charges et de fibres de verre mais elle est moins homogène, des zones non structurées apparaissant au voisinage des charges ainsi qu'au cœur de la matrice. Les charges, via leur polarité, pourraient diminuer la température micellaire critique (CMT) du système réactif UPR + BCP, ce qui aurait pour conséquence d'engendrer des zones UPR + BCP à l'état miscible dans le matériau. Le tensioactif (agent mouillant et dispersant) pourrait également avoir une influence à ce niveau. L'effet des charges et du tensioactif sur la  $T_{ODT}$  (et donc par extension sur la CMT) d'un système réactif UPR + 20% BCP a déjà été évoqué en partie VI.1 et sera étudié plus précisément au chapitre VII (**Figure VII.11** et **Figure VII.9**). En présence de charges, les nanodomains PBA apparaissent cependant beaucoup plus cavités, ce qui améliore le contraste de la nanostructuration.

Les charges et éventuellement les fibres de verre améliorent de façon conséquente la compensation du retrait du matériau par augmentation du volume de vide formé dans la phase thermoplastique. Les charges et les fibres de verre génèrent des contraintes supplémentaires au cours de la polymérisation du matériau en s'opposant localement au retrait de la matrice, ce qui peut en effet permettre d'augmenter la cavitation des domaines thermoplastiques.

L'incorporation de charges dans la matrice engendre une augmentation du module ainsi qu'une diminution conséquente de la résistance à la rupture via une diminution de la résistance à l'amorçage de fissures. L'incorporation de fibres de verres dans la matrice chargée entraîne une augmentation du module mais également un ralentissement de la propagation des microfissures amorcées à l'interface charges / matrice, ce qui permet au composite BMC d'avoir une résistance à la rupture acceptable.

### **VI.2.3. Matrice chargée conventionnelle vs. matrice chargée nanostructurée**

Une matrice chargée nanostructurée par 10% de BCP A<sup>14</sup> (AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> est comparée dans cette partie à une matrice chargée conventionnelle additivée de 10% de P(MMA-co-S) ainsi qu'à la matrice chargée sans additif. Les propriétés de ces différentes matrices chargées sont présentées en **Figure VI.7**.

#### **❖ Influence du type d'additif sur la compensation du retrait des matrices chargées**

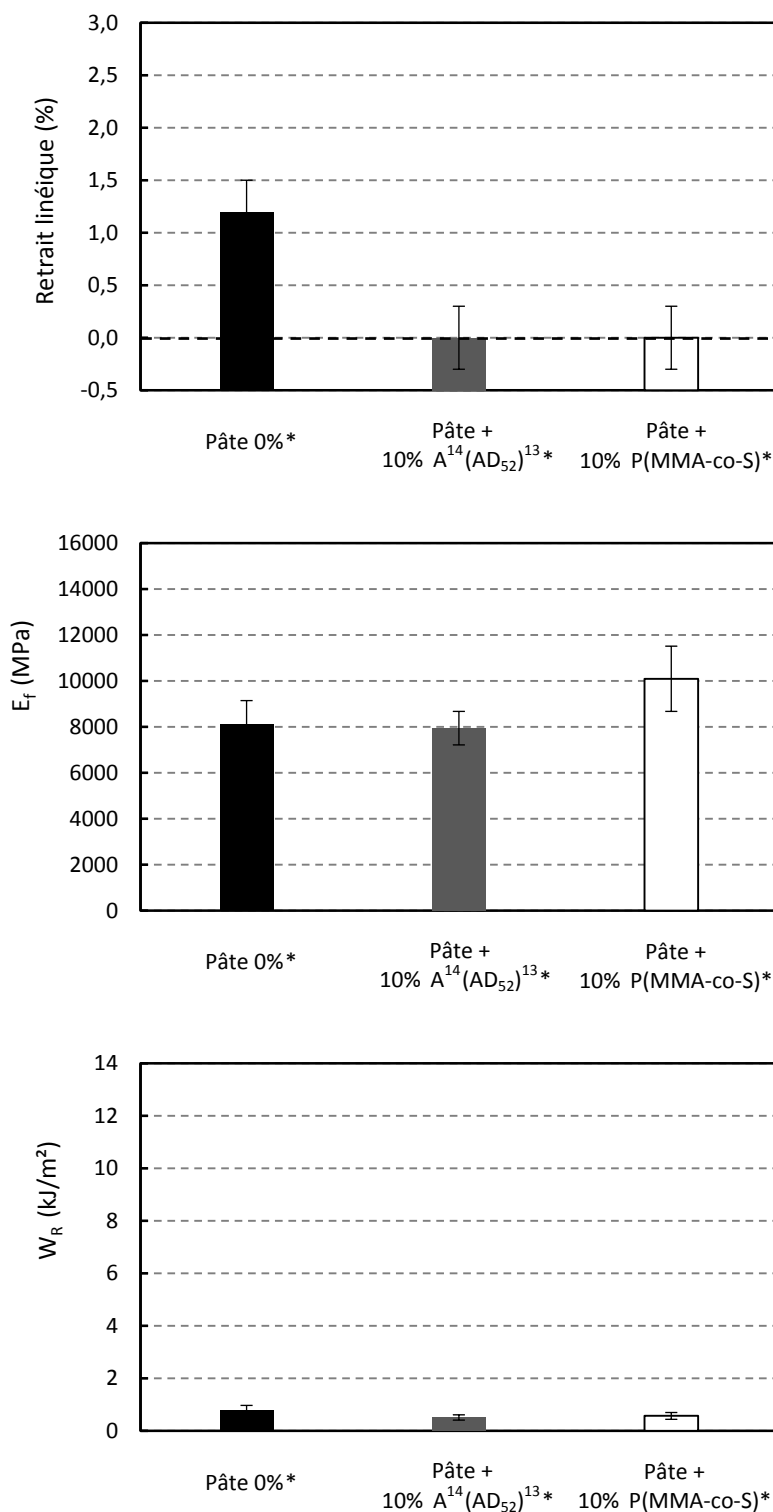
Les matrices chargées étant polymérisées dans les mêmes conditions que les matrices (90°C, pression atmosphérique), le retrait du réseau polyester peut être considéré identique dans les deux cas. La matrice chargée non additivée contient 54% vol. de réseau polyester et subit un retrait linéique de 1,2% au cours de sa polymérisation contre 2,6% pour le réseau polyester seul. Les charges semblent donc avoir essentiellement un effet de dilution sur le retrait en absence d'additif thermoplastique.

Avec 10% d'additif A<sup>14</sup> (AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> ou P(MMA-co-S), la compensation du retrait de la matrice chargée est totale. La compensation du retrait de la matrice UPR + 10% P(MMA-co-S)\* est déjà totale en absence de charges, mais le retrait de la matrice nanostructurée seule est en revanche conséquent. Dans le cas de la matrice nanostructurée, les charges ont engendré une forte augmentation du volume de vide dans la phase PBA, ce qui permet une compensation totale du retrait.

Le retrait volumique de la matrice chargée non additivée est d'environ 3,6% d'après la valeur de son retrait linéique. Or, dans l'hypothèse d'un mouillage total des charges, la matrice chargée non additivée ne contient pas de vides. Les matrices chargées additivées présentant une compensation totale du retrait, leur fraction volumique de vide est donc estimée à environ 3,2% en tenant compte de l'effet de dilution des 10% d'additif thermoplastique dans la matrice.

#### **❖ Influence du type d'additif sur le module d'élasticité des matrices chargées**

Le P(MMA-co-S) étant vitreux à température ambiante, il conduit logiquement à une matrice chargée de plus haut module que le BCP caoutchoutique A<sup>14</sup> (AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup>, les fractions volumiques de vide étant similaires dans les deux cas (compensation totale du retrait).



**Figure VI.7.** Propriétés de la matrice chargée non additivée (pâte 0%\*), d'une matrice chargée nanostructurée par le BCP A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> et d'une matrice chargée conventionnelle à base de P(MMA-co-S) : retrait linéique, module d'élasticité en flexion (E<sub>f</sub>) et énergie de rupture en flexion (W<sub>R</sub>) à 22°C.

Malgré une diminution du module de la matrice par les nanodomains PBA, par le bloc P(BA-co-DMA) miscible dans le réseau et par les nanovides, le module de la matrice chargée nanostructurée

est similaire à celui de la matrice chargée non additivée (qui est a priori exempte de vide). Le module de la matrice chargée conventionnelle à base de P(MMA-co-S) est même supérieur de 25% à celui de la matrice chargée sans additif, malgré une importante quantité de vide dans le matériau additivé. Ce phénomène semble indiquer une amélioration du mouillage des charges en présence d'un additif thermoplastique conventionnel ou BCP.

#### ❖ Influence du type d'additif sur l'énergie de rupture des matrices chargées

Les charges ayant un impact désastreux sur la résistance à la rupture des matériaux étudiés, les énergies de ruptures des différentes matrices chargées sont similaires et extrêmement faibles (environ 0,6 kJ/m<sup>2</sup>), malgré la bien meilleure résistance à la rupture du réseau polyester et de la matrice nanostructurée par rapport à la matrice conventionnelle additivée de P(MMA-co-S). Le type d'additif ne semble donc pas avoir d'influence sur la résistance à la rupture des matrices chargées, les charges diminuant autant la résistance à l'amorçage de fissures du réseau polyester que les grands microvides générés par l'additif conventionnel P(MMA-co-S).

#### VI.2.4. Composites BMC conventionnels vs. composites BMC nanostructurés

Des composites BMC conventionnels additivés de PVAc et de P(MMA-co-S) sont comparés dans cette partie à des composites BMC nanostructurés par le BCP A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup>.

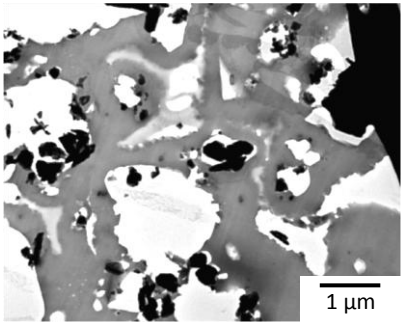
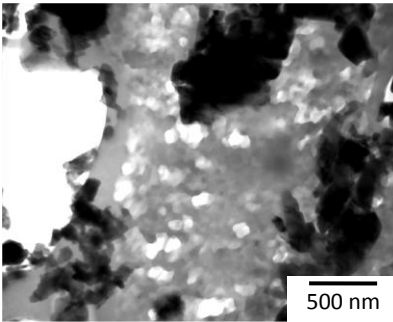
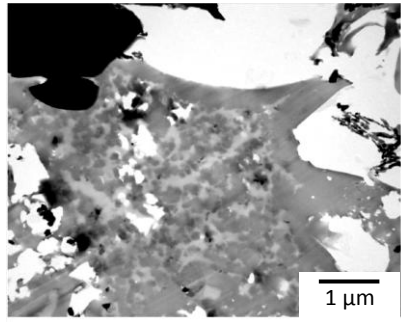
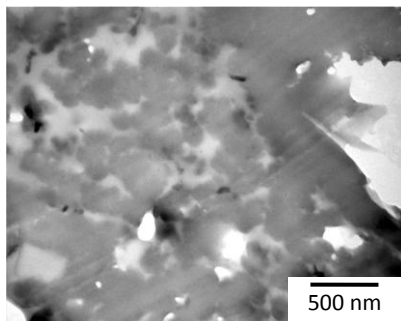
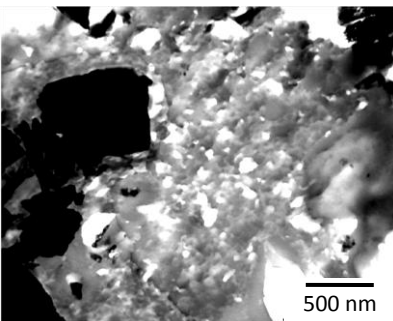
##### a) Morphologie des composites BMC + add.

Les clichés TEM de composites BMC conventionnels à base de PVAc et de composites BMC nanostructurés par le BCP A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> sont exposés en **Figure VI.8**. La morphologie des composites BMC additivés de P(MMA-co-S) ne put être observée convenablement. L'altération des coupes ultra-fines en présence de charges et de fibres de verre est en effet trop importante pour mettre en évidence les larges domaines macroséparés à observer dans le cas du P(MMA-co-S).

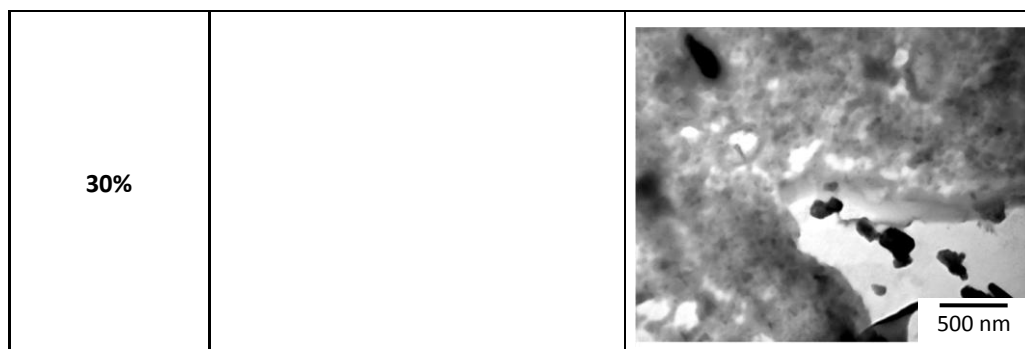
#### ❖ Morphologie des composites conventionnels BMC + x% PVAc

Des domaines riches en PVAc de tailles inférieures à 3 µm dispersés dans une phase UPR continue sont observés dans le cas du composite contenant 10% de PVAc dans la matrice. La co-continuité semble être atteinte à 15% de PVAc, les nodules polyester étant toutefois plus petits ( $\varnothing < 500$  nm) et bien moins bien définis que ceux de la matrice seule polymérisée à 90°C ( $\varnothing \approx 2$  à 3 µm). La phase PVAc contient des microvides de tailles inférieures à 1 µm.

L'augmentation de la température de polymérisation (de 90°C pour les matrices à 160°C pour les composites BMC) semble avoir déplacé la concentration à partir de laquelle la co-continuité est obtenue de 10% à 15% de PVAc. A 15% de PVAc, la cinétique rapide de polymérisation du composite conduit à une gélification du système avant que l'équilibre thermodynamique (correspondant à des nodules polyester sphériques) ne soit atteint. La diminution de la taille des nodules polyester dans les matrices UPR + PVAc lorsque la température de polymérisation augmente a déjà été rapportée [Bulliard, 2004].

	BMC + x% PVAc	BMC + x% A <sup>14</sup> (AD <sub>52</sub> ) <sup>13</sup>
10%		
15%	 	
20%		





**Figure VI.8.** Clichés TEM de composites conventionnels BMC + x% PVAc et de composites nanostructurés BMC + x%  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  (des clichés TEM à plus faible grandissement sont exposés en Annexe 2 dans le cas des composites nanostructurés).

#### ❖ Morphologie des composites nanostructurés BMC + x% $A^{14}(AD_{52})^{13}$

La morphologie du composite BMC contenant 10% de  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  a déjà été discuté en partie VI.2.2.a. Le contour des charges ainsi que certaines zones de plusieurs  $\mu m$  au cœur de la matrice apparaissent non structurées (voir **Annexe 2**) en raison vraisemblablement de l'influence des charges et du tensioactif sur la CMT du système réactif. Les zones nanostructurées sont en revanche relativement bien contrastées, en raison de la cavitation importante des nanodomains PBA. Les nanovides formés peuvent atteindre une taille de 300 nm afin de compenser le retrait de la résine. Les nanovides les plus gros semblent issus d'agrégats de nanodomains PBA (nanostructuration mal définie). La taille maximale d'un nanovide issu d'un unique nanodomaine PBA est d'environ 100 nm (le diamètre d'un nanodomaine PBA non cavité étant de 20 à 50 nm).

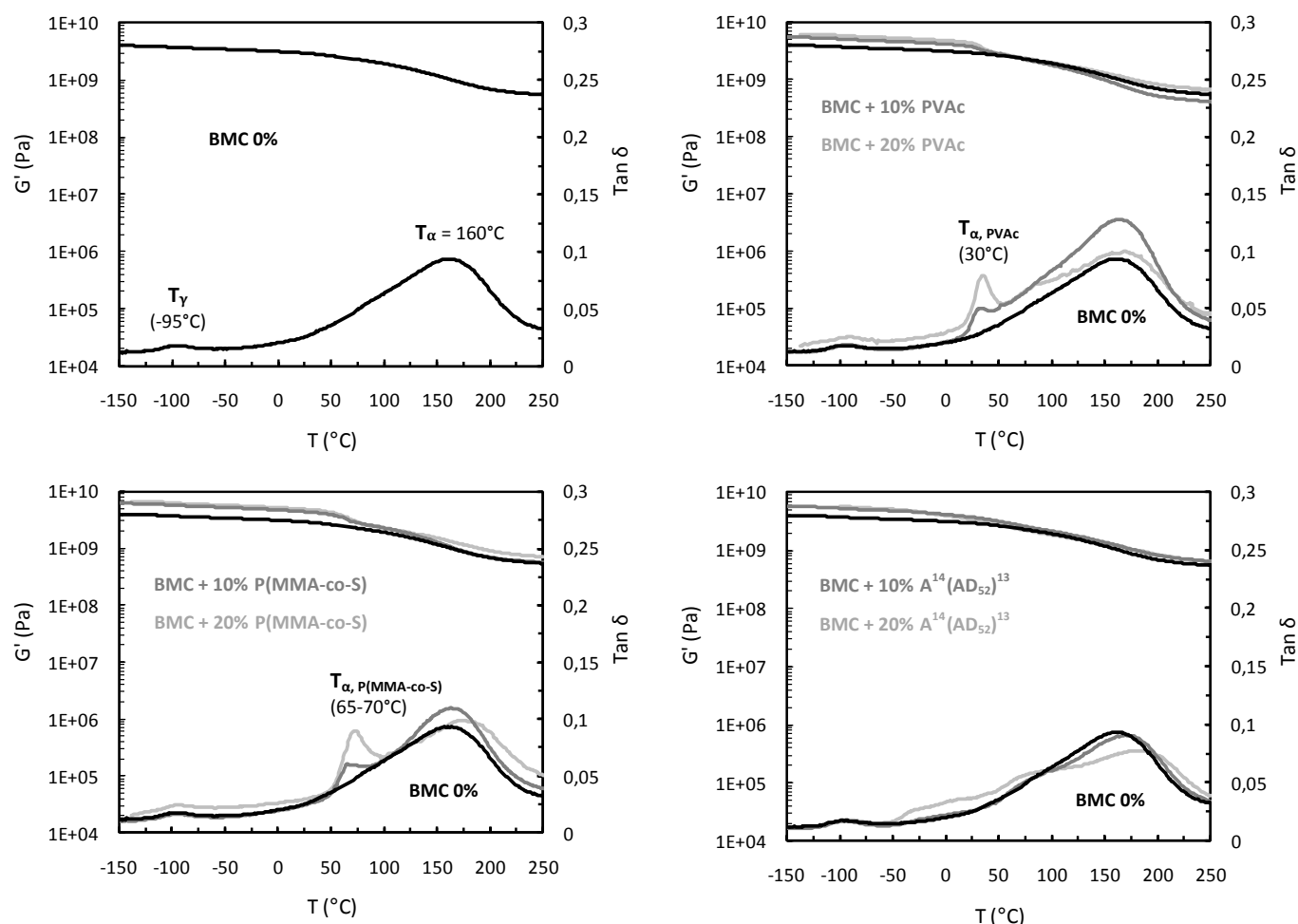
A 20% de BCP, les zones non structurées sont beaucoup plus rares. Les larges nanovides bien contrastés semblent aussi nombreux qu'à 10% de BCP.

A 30% de BCP, la nanostructuration est pour la première fois visible sur toute la matrice, ce qui est confirmé par les observations réalisées à plus faible grandissement. La nanostructuration est en revanche toujours assez mal définie, et même bien moins bien définie que celle de la matrice seule polymérisée à 90°C. Les nanovides bien contrastés apparaissent nettement moins nombreux à cette concentration de BCP. Le rapport volumique UPR / PBA ayant considérablement diminué, il est possible que la contrainte exercée par le réseau polyester sur les nanodomains PBA soit devenue insuffisante pour permettre une cavitation massive des domaines. Cependant, les nanovides pourraient également être plus petits et mieux répartis dans la matrice (nanovides inférieurs à 10 nm, non identifiables sur les clichés mais contribuant au niveau de gris de la phase PBA).

A chaque concentration en BCP étudiée, la nanostructuration de la matrice au sein du composite BMC est encore moins bien définie que celle de la matrice seule en raison de la formulation (influence des charges et du tensioactif) et de la température de polymérisation plus élevée. Une augmentation de la concentration en BCP permet d'améliorer l'homogénéité de la nanostructuration, des zones non structurées apparaissant à faible taux de BCP.

## b) Comportement viscoélastique des composites BMC + add.

L'évolution du comportement viscoélastique avec la température du composite BMC non additivé, de composites BMC conventionnels additivés de PVAc et de P(MMA-co-S), ainsi que de composites BMC nanostructurés par le BCP A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> est présentée en **Figure VI.9**.



**Figure VI.9.** Evolution avec la température du module  $G'$  et du facteur de perte  $\tan \delta$  du composite BMC non additivé (BMC 0%), de composites conventionnels BMC + x% PVAc et BMC + x% P(MMA-co-S), ainsi que de composites nanostructurés BMC + x% A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> [torsion rectangulaire, 3°C/min, 1Hz].

Le thermogramme viscoélastique du composite BMC non additivé met en évidence les relaxations  $\gamma$  et  $\alpha$  du réseau polyester respectivement à -95°C et 160°C. Les relaxations  $\beta$  et  $\alpha'$ , observées dans le cas du réseau polyester seul à 65°C et 120°C respectivement, n'apparaissent pas. Ces relaxations pourraient être dissimulées derrière la relaxation principale  $\alpha$  du réseau qui est beaucoup plus large dans le cas du composite. La relaxation  $\alpha$  du réseau polyester au sein du composite apparaît par ailleurs à 26°C de moins que celle du réseau polyester seul. Ces différences pourraient être dues aux différentes conditions de polymérisation des matrices et des composites BMC ainsi qu'à la formulation des composites. Pour ces mêmes raisons, la relaxation  $\alpha'$  pourrait tout simplement être absente dans les composites BMC.

La relaxation du PVAc au sein du composite BMC est identifiée à 30°C. La relaxation du P(MMA-co-S) apparaît clairement également, mais elle se situe à une température inhabituelle de 70°C (contre 95°C pour la matrice seule). Le P(MMA-co-S) pourrait être plastifié par le tensioactif.

La relaxation du bloc PBA n'est pas visible en ce qui concerne les composites nanostructurés. La séparation de phase du bloc PBA au sein du composite BMC (observée par microscopie TEM) ne peut donc pas être confirmée par caractérisation mécanique dynamique.

La relaxation du PS, toujours observée dans le cas des matrices additivées seules, est absente dans le cas des composites BMC. L'absence de PS pourrait être due à la température élevée de polymérisation des composites (160°C) qui engendre une miscibilité accrue du styrène dans les microgels riches en polyester [Hsu *et al.*, 1991].

On observe pour les composites additivés de 20% de P(MMA-co-S) ou de A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> un déplacement difficilement interprétable de la T<sub>α</sub> du réseau polyester vers les hautes températures, ce déplacement étant plus marqué dans le cas du composite nanostructuré.

### c) Retrait et propriétés mécaniques des composites BMC + add.

Des composites BMC conventionnels additivés de PVAc et de P(MMA-co-S) sont comparés à des composites BMC nanostructurés par le BCP A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> au niveau de leur compensation du retrait, de leur module et de leur énergie de rupture en flexion (**Figure VI.10**).

Le composite BMC non additivé présente des macrofissures en raison de la cinétique de polymérisation élevée des composites à 160°C et de l'absence d'additif anti-retrait dans ce dernier (la matrice ne contenant aucune phase thermoplastique, le retrait est compensé par fissuration du réseau polyester). Les propriétés de ce composite de référence ne sont pas donc pertinentes et ne sont pas indiquées dans ce chapitre (elles peuvent néanmoins être consultées en **Annexe 3**).

### ❖ Influence du type d'additif sur la compensation du retrait des composites BMC

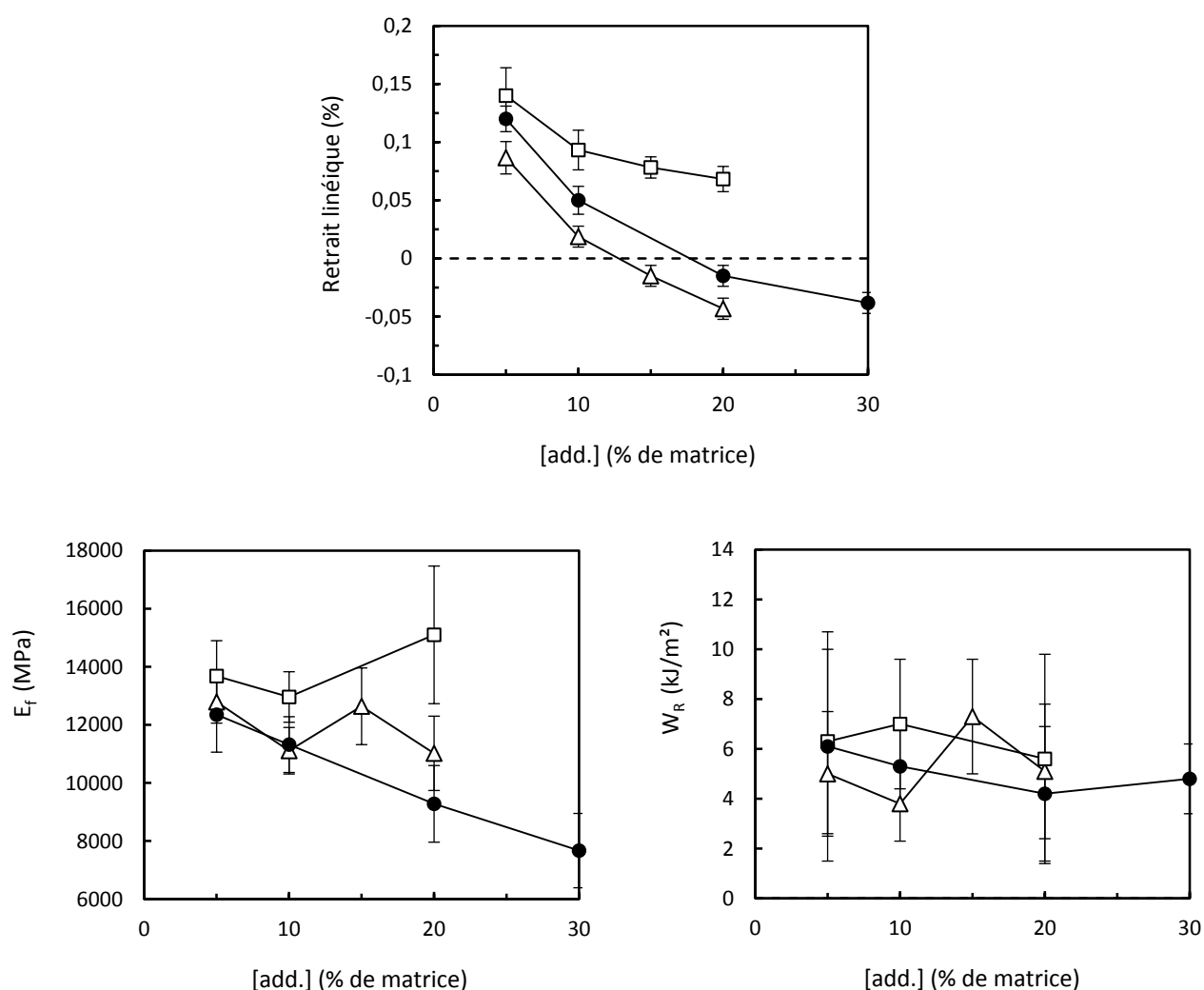
Le retrait des composites BMC additivés varie de -0,05% à 0,15%, les fractions volumiques de vide de ces composites sont donc relativement proches (contrairement aux matrices seules où le retrait varie de 0% à 2%). Les faibles différences de retrait observées ont cependant une influence conséquente sur la stabilité dimensionnelle (gauchissement à retrait élevé) et la qualité d'aspect des composites. Pour chaque additif, le retrait du composite BMC diminue lorsque la concentration en additif augmente. Quelle que soit la concentration en additif, le PVAc montre une meilleure aptitude à compenser le retrait que le BCP A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup>, qui est lui-même un bien meilleur anti-retrait que le P(MMA-co-S).

Considérons le retrait des composites BMC à 20% d'additif. Les valeurs de retrait observées pour les composites BMC conventionnels sont conformes aux données fournies par la société MCR (**Figure I.39**), le P(MMA-co-S) ayant un comportement similaire à celui du PMMA et du PS. Le **P(MMA-co-S)**, contrairement à ce qui avait été observé au niveau de la matrice seule, est un mauvais anti-retrait du composite BMC. Cet additif est qualifié d'**additif LS** (low shrink) en raison du retrait positif du composite. Les additifs PVAc et A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> conduisent à une expansion du composite, ce qui est généralement préférable en ce qui concerne la qualité d'aspect. Le **PVAc** et le BCP **A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup>** sont

des **additifs LP** (low profile) en termes de compensation du retrait. Avec 30% de BCP, l'expansion du composite est presque aussi importante qu'avec 20% de PVAc. Au sein d'un composite BMC moulé à 160°C, un additif de haute  $T_g$  comme le P(MMA-co-S) conduit donc à une moins bonne compensation du retrait que des additifs de faible  $T_g$  comme le PVAc et le PBA, l'expansion thermique de l'additif ayant une influence conséquente à cette température de polymérisation.

#### ❖ Influence du type d'additif sur le module d'élasticité des composites BMC

Les fractions volumiques de vide des différents composites étant relativement proches, la faible variation de cette grandeur d'un composite à un autre devrait avoir peu d'influence sur le module. Compte tenu des écarts-types, le module du composite BMC semble relativement indépendant de la concentration en additif conventionnel PVAc ou P(MMA-co-S). Le BCP A<sup>14</sup> (AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> entraîne en revanche une diminution linéaire du module du composite lorsque sa concentration augmente en raison de la diminution significative du module de la matrice.



**Figure VI.10.** Propriétés de composites conventionnels BMC + x% PVAc (Δ) et BMC + x% P(MMA-co-S) (□) ainsi que de composites nanostructurés BMC + x% A<sup>14</sup> (AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> (●) : retrait linéique, module d'élasticité en flexion ( $E_f$ ) et énergie de rupture en flexion ( $W_R$ ) à 22°C.

Le P(MMA-co-S), additif le plus rigide à température ambiante, conduit aux composites de plus hauts modules. L'additif PVAc, de plus faible module, conduit à des composites moins rigides. La nanostructuration du BCP caoutchoutique  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  conduit aux composites de plus faibles modules.

#### ❖ Influence du type d'additif sur l'énergie de rupture des composites BMC

Le taux et le type d'additif ne semblent pas avoir d'effet significatif sur l'énergie de rupture des composites BMC étudiés compte tenu des écarts-types conséquents observés. Malgré la bien meilleure résistance à la rupture de leur matrice seule, les composites nanostructurés par le BCP  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  ont une énergie de rupture similaire à celle des composites conventionnels, les charges entraînant une fissuration prématurée de la matrice.

#### ❖ Identification de quelques composites BMC à propriétés intéressantes

Le composite BMC + 20% P(MMA-co-S) ne dispose certainement pas d'une qualité d'aspect suffisante pour être utilisé en tant que pièce visible étant donné son retrait important (système de type LS). En revanche, son module élevé (15 GPa) en fait une pièce cachée intéressante.

Les composites BMC additivés de PVAc constituent à partir de 15% d'additif des pièces visibles intéressantes. Ils bénéficient d'une légère expansion au cours de leur moulage (systèmes de type LP) qui leur confère une bonne qualité d'aspect (voir partie VI.2.9).

L'additif  $A^{14}(AD_{52})^{13}$ , de type LP, est presque aussi efficace que le PVAc au niveau de la compensation du retrait du composite (expansion au-delà de 20% en additif). Les composites nanostructurés par 20 à 30% de  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  pourraient donc présenter une bonne qualité d'aspect. Leurs modules sont en revanche un peu plus faibles que ceux des composites conventionnels, en raison des domaines PBA liquides et du bloc miscible dans le réseau polyester qui entraînent une diminution conséquente du module de la matrice.

### VI.2.5. Influence du type de BCP dans les composites BMC

Cette partie s'intéresse à l'influence de la structure chimique du BCP (influence de la composition, de la masse molaire et du nombre de blocs du BCP) sur la morphologie et les propriétés des composites BMC + BCP.

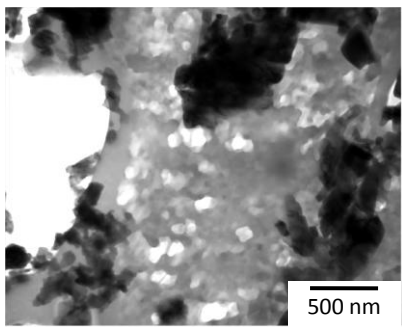
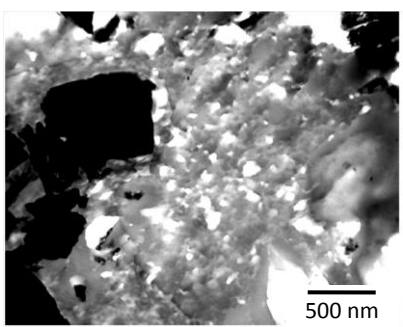
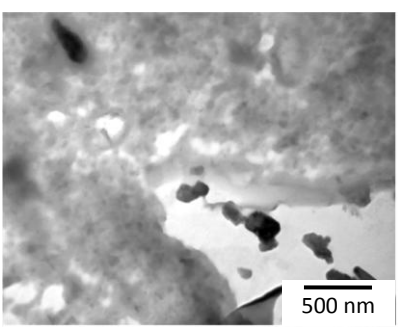
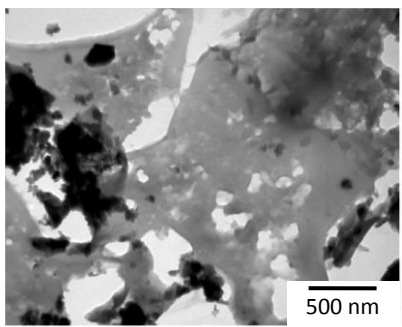
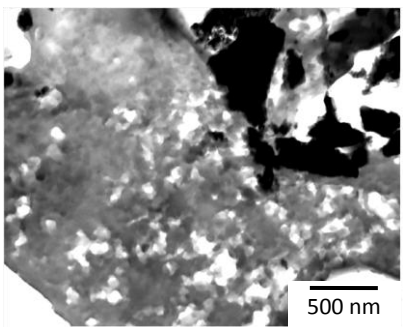
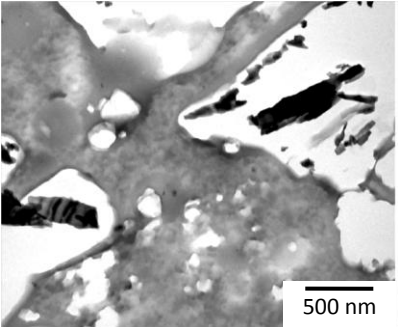
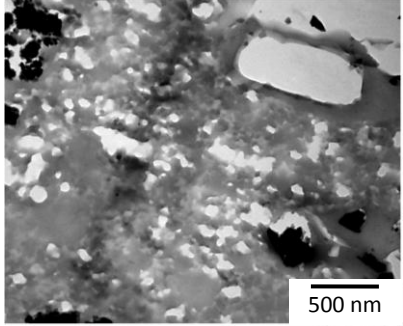
#### a) Morphologie des composites BMC + BCP

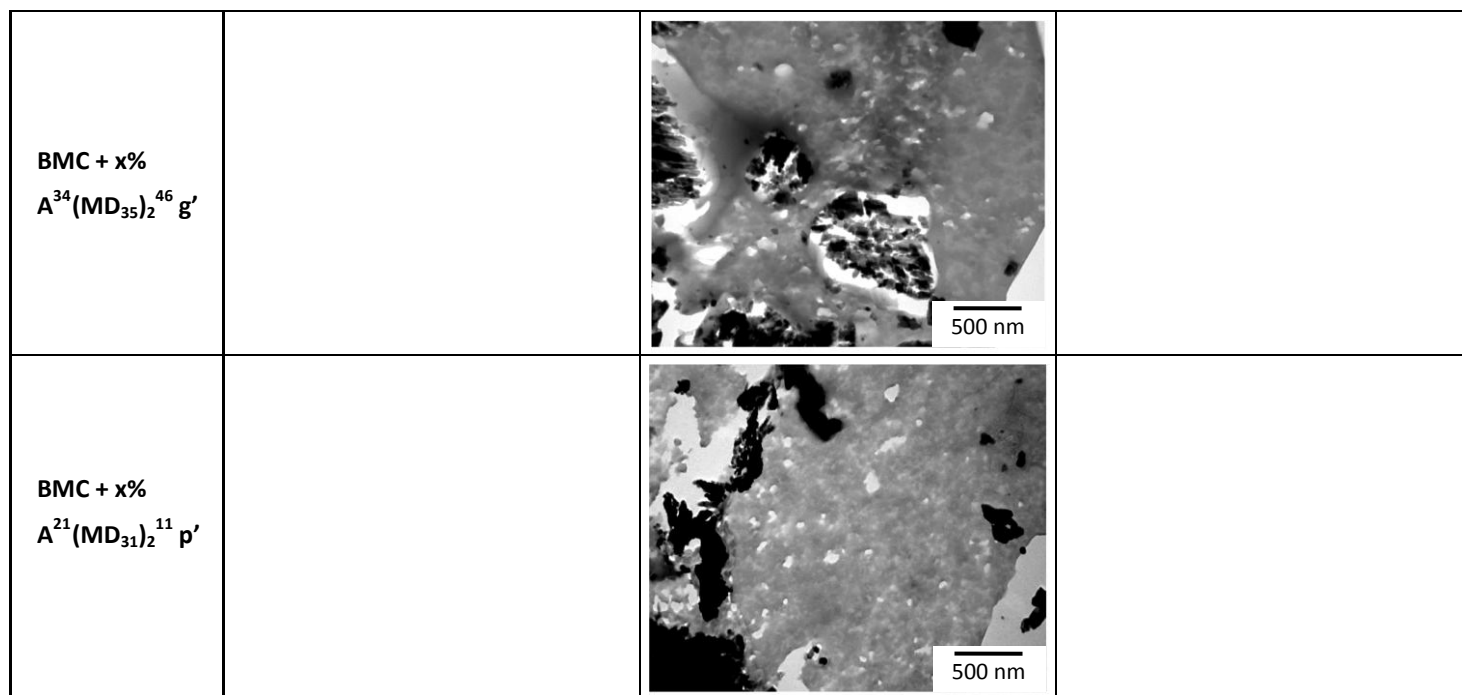
Les clichés TEM de composites BMC additivés avec les cinq BCP nanostructurant les matrices sont présentés en **Figure VI.11**.

Il convient d'être relativement prudent au cours de l'observation de la morphologie des composites par microscopie TEM. Tout d'abord, la nanostructuration et les nanovides peuvent être répartis de manière hétérogène à l'échelle d'observation. Un grossissement important étant nécessaire afin d'observer de si petits domaines, les clichés présentés ne permettent pas forcément de décrire la morphologie du système dans son ensemble. Ce problème ne se posait pas dans le cas des matrices

seules polymérisées à basse température où la nanostructuration était beaucoup plus homogène. Par ailleurs, 15% des charges étant submicroniques, il convient de ne pas confondre un arrachement de charge submicronique avec un nanovide de taille conséquente.

La morphologie des composites additivés de  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  a déjà été discutée en partie VI.2.4.a. A chaque concentration en BCP étudiée (10%, 20% et 30%), la nanostructuration de la matrice au sein du composite BMC est moins bien définie que celle de la matrice seule polymérisée à basse température. Une augmentation de la concentration en BCP permet d'améliorer l'homogénéité de la nanostructuration, des zones non structurées étant présentes à 10% et 20% de BCP en raison vraisemblablement de l'influence des charges et du tensioactif sur la CMT du système réactif. De 20% à 30% de BCP, la fraction volumique de vide semble diminuer, mais les nanovides pourraient être plus petits et non identifiables sur les clichés (nanovides inférieurs à 10 nm). Le diamètre d'un nanovide issu d'un agrégat de nanodomains PBA (nanostructuration mal définie) peut atteindre 300 nm, la taille maximale d'un nanovide issu d'un unique nanodomaine PBA étant d'environ 100 nm.

	10%	20%	30%
BMC + x% $A^{14}(AD_{52})^{13}$			
BMC + x% $A^{14}(MD_{37})^{16} g'$			
BMC + x% $A^{26}(MD_{42})^{32} g'$			



**Figure VI.11.** Clichés TEM de composites BMC + x% BCP.

❖ **Influence du type de comonomère du bloc statistique** [BMC + x%  $A^{14}(MD_{37})^{16} g'$  vs.  $A^{14}(AD_{52})^{13}$ ]

La nanostructuration semble homogène sur l'ensemble de la matrice avec 20% de  $A^{14}(MD_{37})^{16}$ , ce qui n'était pas encore tout à fait le cas avec 20% de  $A^{14}(AD_{52})^{13}$ . Hormis cette petite différence, la substitution du comonomère acrylate de butyle (A) par un comonomère méthacrylate de méthyle (M) dans le bloc statistique ne semble pas avoir d'influence particulière sur la morphologie de la matrice du composite.

❖ **Influence de la masse molaire du BCP** [BMC + 20%  $A^{26}(MD_{42})^{32} g'$  vs.  $A^{14}(MD_{37})^{16} g'$ ]

L'augmentation de la masse molaire du BCP conduit à la formation de nanovides de tailles plus importantes. Dans le cas du BCP  $A^{26}(MD_{42})^{32}$ , la taille maximale d'un nanovide issu d'un unique nanodomaine PBA est d'environ 200 nm, alors que le diamètre d'un nanovide issu d'un agrégat de nanodomains PBA peut atteindre 600 nm, contre respectivement 100 nm et 300 nm pour le BCP  $A^{14}(MD_{37})^{16}$ .

❖ **Influence du nombre de blocs du BCP**

- BMC + 20%  $A^{34}(MD_{35})_2^{46} g'$  vs.  $A^{26}(MD_{42})^{32} g'$

La formation des nanovides semble plus homogène dans le cas du BCP tribloc  $A^{34}(MD_{35})_2^{46}$ , les gros nanovides étant beaucoup moins nombreux. La fraction volumique en phase PBA est cependant plus faible avec le BCP  $A^{34}(MD_{35})_2^{46}$ , sa fraction molaire en bloc PBA étant environ deux fois moins importante que celle des autres BCP.

- BMC + 20%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  p' vs.  $A^{26}(MD_{42})^{32}$  g'

La formation des nanovides est une nouvelle fois plus homogène dans le cas du BCP tribloc, les gros nanovides étant moins nombreux. La fraction volumique en phase PBA est similaire dans les deux cas (les fractions molaires en bloc PBA des BCP comparés sont voisines). Un BCP dibloc semble donc conduire à une cavitation plus hétérogène des nanodomains PBA qu'un BCP tribloc (un BCP dibloc conduit à de nombreux gros nanovides bien contrastés, un BCP tribloc conduisant a priori à de très petits nanovides répartis de façon homogène dans la matrice qui contribuent au niveau de gris de la phase PBA).

#### **b) Retrait et propriétés mécaniques des composites BMC + BCP**

L'influence du type de BCP sur le retrait et les propriétés mécaniques des composites BMC est étudiée dans un premier temps avec les additifs nanostructurants  $A^{14}(AD_{52})^{13}$ ,  $A^{14}(MD_{37})^{16}$  et  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  à différentes concentrations dans la matrice. Les propriétés de composites BMC + 20% BCP sont ensuite discutées avec les six BCP étudiés dans ce travail.

#### **❖ Influence du type de BCP sur le retrait et les propriétés mécaniques de composites BMC + x% BCP nanostructurés**

Le retrait et les propriétés mécaniques de composites BMC nanostructurés par différents taux de BCP  $A^{14}(AD_{52})^{13}$ ,  $A^{14}(MD_{37})^{16}$  et  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  sont fournies en **Figure VI.12**. Les fractions molaires en bloc PBA de ces trois BCP nanostructurants sont similaires.

#### Influence du type de BCP sur la compensation du retrait de composites BMC + x% BCP nanostructurés

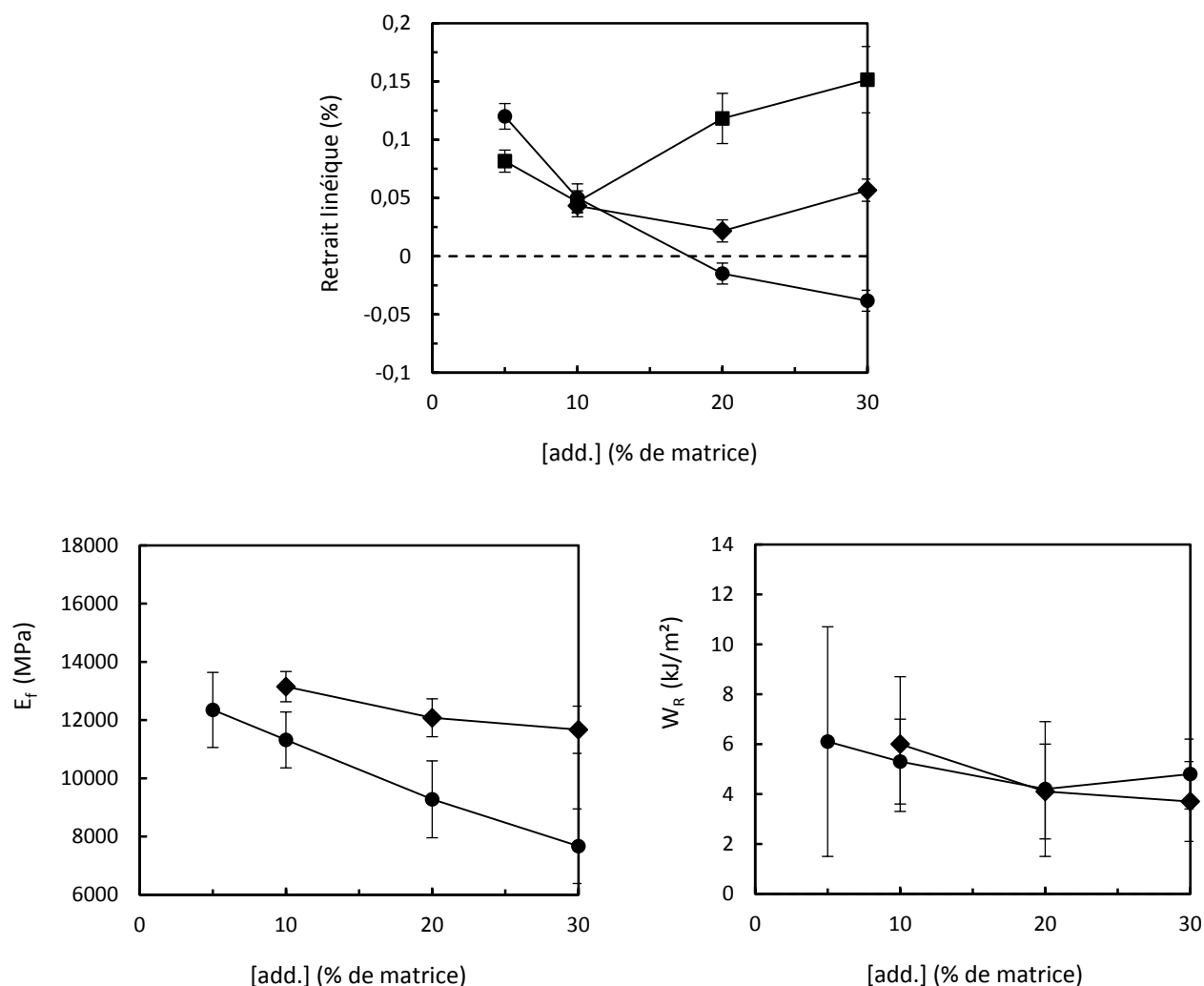
Les trois BCP nanostructurants étudiés conduisent à une compensation similaire du retrait à 10% de BCP et se différencient au-delà de cette concentration. Une augmentation de la concentration en BCP caoutchoutique  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  de 5% à 30% permet une diminution du retrait du composite et conduit à une expansion à partir de 20% de BCP. Dans le cas des BCP solides  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  et  $A^{14}(MD_{37})^{16}$ , le retrait augmente au-delà d'une certaine concentration en BCP (10% et 20% respectivement), ce qui empêche d'obtenir une expansion du matériau. La diminution de la fraction volumique de vide à haute concentration en BCP est expliquée par la plus faible contrainte exercée par le réseau polyester sur les domaines PBA, le rapport volumique UPR / PBA étant plus faible.

Un BCP dibloc est plus efficace qu'un BCP tribloc pour compenser le retrait du composite, un BCP dibloc caoutchoutique étant plus efficace qu'un BCP dibloc solide. Dans le cas du BCP  $A^{14}(AD_{52})^{13}$ , la couronne micellaire UPR + P(BA-co-DMA) semble engendrer une plus grande expansion thermique au cours de la polymérisation du composite qu'une couronne micellaire de type UPR + P(MMA-co-DMA), d'où une meilleure compensation du retrait (la température élevée de polymérisation du composite accentue les différences d'expansion thermique de ces deux blocs). Ce résultat est assez important car il montre que dans le cas d'une nanostructuration, le bloc miscible dans le réseau polyester a une influence conséquente sur la compensation du retrait qui ne dépend donc pas uniquement de la phase ségrégée. L'augmentation du volume de vide au cours du refroidissement



pourrait avoir lieu dans les domaines PBA et/ou dans les couronnes micellaires (à l'échelle nanoscopique entre le bloc miscible et le réseau).

Bien que dans la matrice seule (polymérisée à 90°C et à pression atmosphérique), les trois BCP nanostructurants étudiés conduisent à une compensation similaire du retrait, au sein d'un composite BMC (polymérisé à 160°C et à 60 bar) ces derniers ont un comportement bien différent.



**Figure VI.12.** Propriétés de composites nanostructurés BMC + x%  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  (●), BMC + x%  $A^{14}(MD_{37})^{16}g'$  (◆) et BMC + x%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}p'$  (■) : retrait linéique, module d'élasticité en flexion ( $E_f$ ) et énergie de rupture en flexion ( $W_R$ ) à 22°C.

#### Influence du type de BCP sur le module d'élasticité de composites BMC + x% BCP nanostructurés

Le module de flexion du composite BMC diminue linéairement lorsque la concentration en BCP augmente, en raison de la diminution du module de la matrice (voir **Figure V.13**). Comme dans le cas de la matrice seule, le BCP solide  $A^{14}(MD_{37})^{16}$  conduit à des composites plus rigides que le BCP caoutchoutique  $A^{14}(AD_{52})^{13}$ .

#### Influence du type de BCP sur l'énergie de rupture de composites BMC + x% BCP nanostructurés

Les énergies de rupture sont similaires quels que soit la concentration et le type de BCP (pas d'influence du comonomère du bloc statistique), les légères variations étant difficilement interprétables en raison des écarts-types élevés.

### ❖ Influence du type de BCP sur le retrait et les propriétés mécaniques de composites BMC + 20% BCP

On s'intéresse à présent à l'influence des six BCP considérés dans ce travail sur les propriétés de composites BMC + 20% BCP (**Figure VI.13**).

Le BCP  $A^{14}(AD_{24})^{14}$  devrait conduire à une macroséparation de phase au sein du composite BMC. La matrice UPR + 20%  $A^{14}(AD_{24})^{14}$ \*, polymérisée seule à 90°C, présente une morphologie co-continue avec une phase  $A^{14}(AD_{24})^{14}$  liquide et une phase UPR constituée de nodules faiblement interconnectés. Les propriétés mécaniques (module et énergie de rupture en flexion) de cette matrice macroséparée sont beaucoup plus faibles que celles des matrices nanostructurées. La matrice du composite BMC + 20%  $A^{14}(AD_{24})^{14}$  polymérisé à 160°C pourrait cependant présenter une macroséparation de phase différente [macrodomaines  $A^{14}(AD_{24})^{14}$  dispersés dans une phase polyester continue par exemple]. Les cinq autres BCP nanostructurent la matrice des composites (**Figure VI.11**).

#### Influence du type de BCP sur la compensation du retrait de composites BMC + 20% BCP

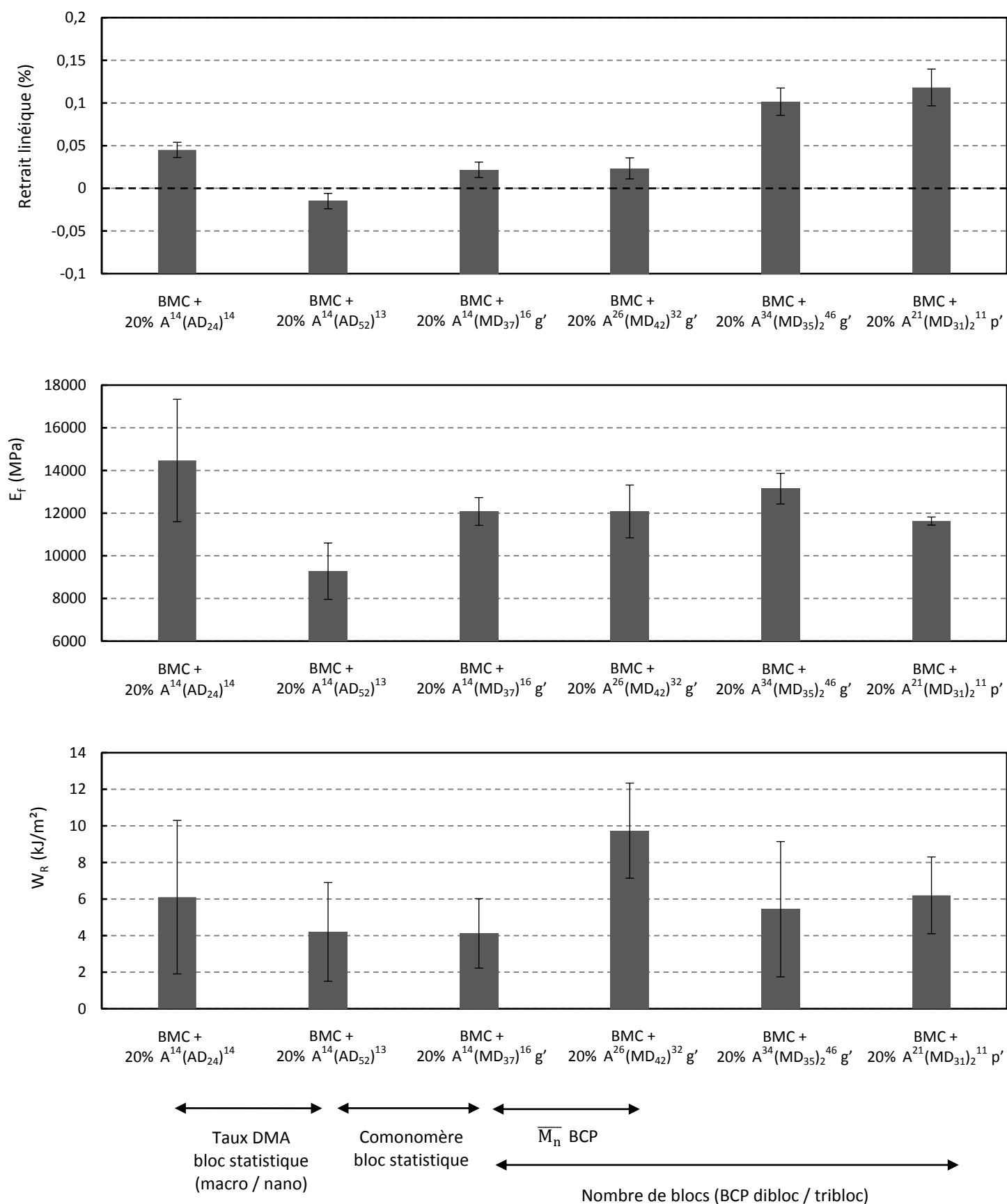
Seul le BCP nanostructurant  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  permet une expansion du composite. Le BCP macroséparant  $A^{14}(AD_{24})^{14}$  et les quatre BCP nanostructurants à bloc statistique P(MMA-co-DMA) conduisent à un retrait positif.

Dans le cas des BCP de fortes viscosités  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  et  $A^{14}(AD_{24})^{14}$ , deux raisons peuvent être évoquées pour expliquer les meilleurs propriétés anti-retrait du BCP  $A^{14}(AD_{52})^{13}$ . D'une part, les nanodomaines PBA du BCP  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  pourraient engendrer une cavitation plus importante que la phase macroséparée  $A^{14}(AD_{24})^{14}$  en réponse au retrait de polymérisation du réseau polyester. D'autre part, la miscibilité du bloc P(BA-co-DMA) du BCP  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  dans le réseau pourrait engendrer un volume de vide supplémentaire via l'expansion thermique de la couronne micellaire.

La meilleure compensation du retrait du BCP  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  par rapport au BCP  $A^{14}(MD_{37})^{16}$  a déjà été discutée (expansion thermique plus importante de la couronne micellaire dans le cas du comonomère acrylate de butyle).

L'augmentation de la masse molaire du BCP [ $A^{26}(MD_{42})^{32}$  vs.  $A^{14}(MD_{37})^{16}$ ] n'a aucune influence sur le retrait du composite.

Les BCP triblocs [ $A^{34}(MD_{35})_2^{46}$  et  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$ ] sont moins efficaces que les BCP diblocs [ $A^{14}(MD_{37})^{16}$  et  $A^{26}(MD_{42})^{32}$ ] pour compenser le retrait des composites BMC. Le BCP tribloc  $A^{34}(MD_{35})_2^{46}$  possède une fraction molaire en bloc PBA environ deux fois plus faible que celle des autres BCP et conduit par conséquent à une fraction volumique en phase PBA ségréguée environ deux fois plus faible. Dans ce cas, une plus faible fraction volumique en phase PBA a donc conduit à une plus faible fraction volumique de vide créé (ce qui n'est pas toujours le cas d'après l'influence de la concentration en BCP). Cependant le nombre de blocs miscibles dans le réseau semble également avoir une influence sur la compensation du retrait, la fraction molaire en bloc PBA du BCP  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  étant similaire à celle des BCP  $A^{14}(MD_{37})^{16}$  et  $A^{26}(MD_{42})^{32}$ .



**Figure VI.13.** Propriétés de composites BMC + 20% BCP : retrait linéique, module d'élasticité en flexion ( $E_f$ ) et énergie de rupture en flexion ( $W_R$ ) à 22°C.

### Influence du type de BCP sur le module d'élasticité de composites BMC + 20% BCP

Le module d'un composite nanostructuré par un BCP solide ne dépend ni du nombre de blocs ni de la masse molaire du BCP. Un tel composite est moins rigide que le composite additivé de P(MMA-co-S) mais plus rigide que le composite additivé de PVAc (à 20% d'additif dans la matrice).

Le BCP nanostructurant caoutchoutique  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  conduit au composite BMC + 20% BCP de plus faible module, la matrice de ce composite étant moins rigide que celle des composites nanostructurés par un BCP solide.

Le BCP macroséparant  $A^{14}(AD_{24})^{14}$ , liquide à température ambiante, conduit pourtant au composite BMC + 20% BCP le plus rigide. Le module du composite BMC + 20%  $A^{14}(AD_{24})^{14}$  est similaire à celui du composite conventionnel BMC + 20% P(MMA-co-S), ces composites possédant tous les deux une matrice macroséparée. Il est tout d'abord probable que la polymérisation à 160°C du composite ait permis d'éviter l'inversion de phase de la matrice, c'est-à-dire que la phase liquide  $A^{14}(AD_{24})^{14}$  soit dispersée dans le réseau polyester (il paraît difficilement concevable d'obtenir un module aussi élevé avec une phase liquide continue). Néanmoins, étant donné la différence de rigidité des matrices, un système réactif macroséparé UPR +  $A^{14}(AD_{24})^{14}$  semble conduire à un meilleur mouillage des charges et/ou des fibres de verre qu'un système réactif macroséparé UPR + P(MMA-co-S). Par ailleurs, le module du composite BMC + 20%  $A^{14}(AD_{24})^{14}$  étant supérieur de plus de 50% à celui du composite nanostructuré BMC + 20%  $A^{14}(AD_{52})^{13}$ , un système réactif UPR + BCP macroséparé semble permettre un meilleur mouillage des charges et/ou des fibres de verre qu'un système réactif UPR + BCP à l'état miscible ou nanostructuré.

### Influence du type de BCP sur l'énergie de rupture de composites BMC + 20% BCP

Le composite BMC + 20%  $A^{26}(MD_{42})^{32}g'$  se distingue des autres composites BMC + 20% BCP et des composites conventionnels contenant 20% de PVAc ou de P(MMA-co-S) par une énergie de rupture environ deux fois supérieure ainsi que par un écart-type relatif bien inférieur.

L'amélioration de l'énergie de rupture observée pour le composite BMC + 20%  $A^{26}(MD_{42})^{32}g'$  peut être expliquée par sa morphologie. Ce composite contient de nombreux nanovides de tailles conséquentes (jusqu'à 600 nm) qui pourraient considérablement augmenter la ténacité sans diminuer significativement la résistance à l'amorçage de fissures (ce qui se traduit par une augmentation de l'énergie de rupture).

### Tableau récapitulatif sur l'influence du type de BCP dans les composites BMC + 20% BCP

Le **Tableau VI.2** récapitule l'influence de la structure chimique du BCP sur les propriétés des composites BMC + 20% BCP (l'influence du type de BCP sur les propriétés de la matrice seule est indiquée entre parenthèses).

Une amélioration de la compensation du retrait du composite n'est jamais accompagnée d'une augmentation du module (ce qui pourrait être le cas, les différences de fraction volumique de vide étant très faibles entre les composites).

Il n'est jamais avantageux de choisir un BCP tribloc plutôt qu'un BCP dibloc, quelle que soit la propriété considérée (des BCP solides nanostructurants étant considérés à ce niveau).

En ce qui concerne l'énergie de rupture, le système idéal semble être un composite nanostructuré contenant de nombreux nanovides de tailles conséquentes. L'utilisation d'un BCP dibloc semble

conduire à une cavitation plus hétérogène qu'un BCP tribloc, ce qui augmente la taille et le nombre des plus gros nanovides. L'utilisation d'un BCP de masse molaire plus élevée entraîne une diminution du nombre de nanodomains PBA, les nanovides formés pour compenser le retrait étant de ce fait de tailles plus importantes. Le BCP dibloc de haute masse molaire  $A^{26}(MD_{42})^{32}$  permet la formation de nombreux nanovides de tailles conséquentes (jusqu'à 600 nm) qui renforcent le composite.

Propriétés de composites BMC + 20% BCP	Macroséparation → Nanostructuration (Taux DMA ↗) $A^{14}(AD_{24})^{14} \rightarrow A^{14}(AD_{52})^{13}$	Comonomère du bloc miscible : MMA → BA (nanostructuration) $A^{14}(MD_{37})^{16} \rightarrow A^{14}(AD_{52})^{13}$	$\overline{M}_n$ BCP ↗ (nanostructuration) $A^{14}(MD_{37})^{16} \rightarrow A^{26}(MD_{42})^{32}$	BCP dibloc → BCP tribloc (nanostructuration) $A^{14}(MD_{37})^{16} \rightarrow A^{21}(MD_{31})_2^{11}$ $A^{26}(MD_{42})^{32} \rightarrow A^{34}(MD_{35})_2^{46}$
Compensation du retrait	↗	↗(→)	→	↘(→) ↘
Module de flexion ( $E_f$ )	↘(↗)	↘(↘)	→	→(→) →
Energie de rupture en flexion ( $W_R$ )	→(↗)	→(→)	↗	→(→) ↘

**Tableau VI.2.** Influence de la structure chimique du BCP sur les propriétés à 22°C de composites BMC + 20% BCP polymérisés à 160°C et à 60 bar (l'influence sur les propriétés de la matrice seule polymérisée à 90°C et à pression atmosphérique est indiquée entre parenthèses).

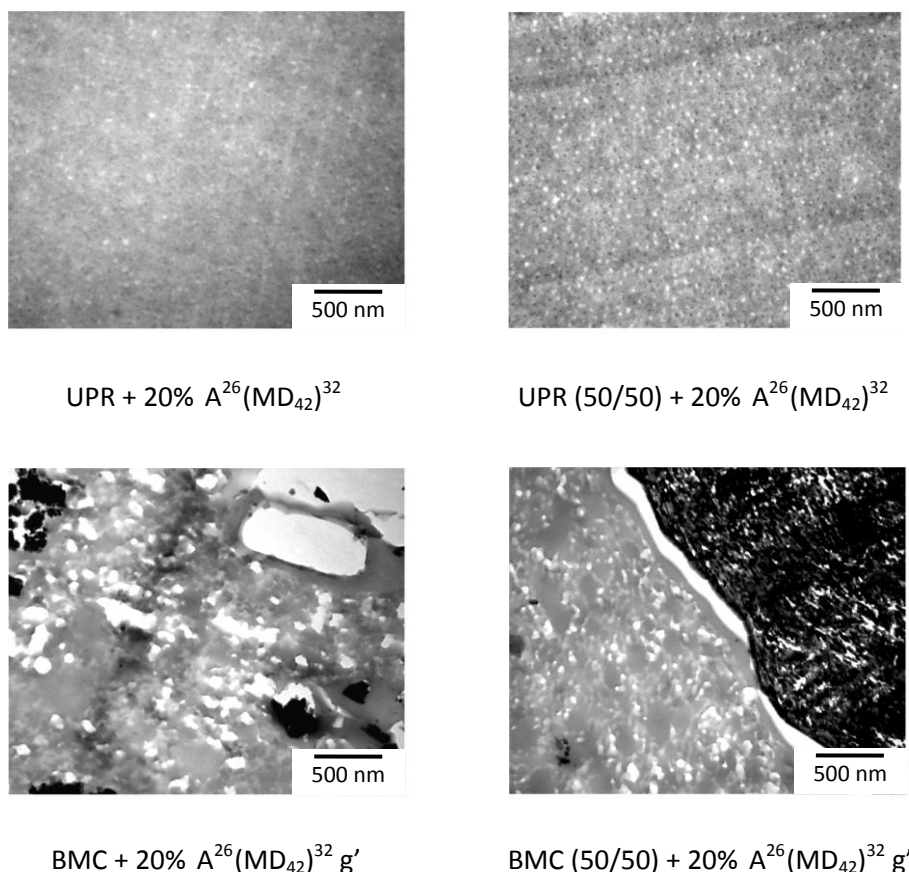
#### VI.2.6. Influence du taux de styrène du réseau polyester dans les composites BMC

L'influence du taux de styrène du réseau polyester (abaissé de 60% à 50%) sur la nanostructuration de la matrice ainsi que sur les propriétés de composites BMC nanostructuré et conventionnel est examinée dans cette partie.

##### a) Influence du taux de styrène sur la nanostructuration de la matrice au sein des composites BMC

La nanostructuration des matrices, seules ou au sein des composites BMC, est assez mal définie avec un réseau polyester UPR (40/60). La diminution du taux de styrène du réseau de 60% à 50% avait cependant permis d'améliorer la définition de la plupart des matrices nanostructurées, polymérisées à 90°C en absence de charges et de fibres de verre (**Figure V.14**). La qualité de la nanostructuration de la matrice UPR (50/50) + 20%  $A^{26}(MD_{42})^{32}$  étant remarquable, cette matrice est étudiée dans un composite BMC polymérisé à 160°C.

L'évolution de la nanostructuration d'un composite BMC contenant 20% de  $A^{26}(MD_{42})^{32}$  lorsque le taux de styrène du réseau polyester diminue de 60% à 50% est présentée en **Figure VI.14**, l'évolution de la nanostructuration de la matrice seule étant rappelée.



**Figure VI.14.** Influence du taux de styrène du réseau polyester sur la nanostructuration de la matrice d'un composite BMC polymérisé à 160°C et à 60 bar, la morphologie de la matrice seule polymérisée à 90°C et à pression atmosphérique étant rappelée (clichés TEM) [le réseau polyester de la matrice de référence contient 60% de styrène alors que celui de la matrice (50/50) en contient 50%].

La nanostructuration des matrices seules polymérisées à 90°C et à pression atmosphérique est homogène. La diminution du taux de styrène engendre une amélioration conséquente de la définition de la nanostructuration. Dans le cas de la matrice la mieux définie (réseau à 50% de styrène), des nanovides de 10 à 60 nm sont observés dans des nanodomaines PBA de 40 à 60 nm.

Dans le cas des composites BMC, malgré la pression élevée exercée au cours du moulage (60 bar), la présence des charges et des fibres de verre conduit à une cavitation beaucoup plus importante des micelles. Les nanodomaines PBA sont en revanche moins bien définis que ceux des matrices seules, en raison de la formulation (influence des charges et du tensioactif) et de la température élevée de polymérisation.

Comme pour la matrice seule, on observe une nette amélioration de la nanostructuration du composite lorsque le taux de styrène diminue, en raison de l'augmentation de la température micellaire critique du système réactif. Avec un réseau polyester contenant 50% de styrène, les nanodomaines PBA sont mieux définis et mieux isolés sur l'ensemble de la matrice. La distribution en taille des nanovides est également plus homogène. Les agrégats de nanodomaines PBA ayant presque disparu, la taille des plus gros nanovides diminue de 600 à 200 nm.

## **b) Influence du taux de styrène sur le retrait et les propriétés mécaniques des composites BMC**

L'évolution des propriétés de composites BMC lorsque le taux de styrène du réseau polyester diminue de 60% à 50% sont présentées en **Figure VI.15**. Un composite BMC nanostructuré par 20% de  $A^{26}(MD_{42})^{32}$  est comparé à un composite BMC conventionnel contenant 20% de P(MMA-co-S).

Dans le cas du composite BMC (50/50) + 20% P(MMA-co-S) p', le P(MMA-co-S) a dû être introduit en poudre dans la pâte lors de la réalisation du compound car la solution P(MMA-co-S) /St nécessitait d'être concentrée à plus de 40% pour que l'additif soit incorporé en solution dans le styrène, ce qui ne fut pas possible.

### **❖ Influence du taux de styrène sur la compensation du retrait des composites BMC**

Le retrait des composites BMC (50/50) qui contiennent moins de styrène est légèrement supérieur. Le retrait du réseau UPR (50/50) étant inférieur à celui du réseau UPR (40/60), il y a donc eu dans le cas des composites BMC (50/50) un plus faible volume de vide créé. Ce type de résultat avait également été observé au niveau de la matrice seule, dans le cas de la matrice UPR + 10% P(MMA-co-S)\* notamment (**Figure V.17**). La contrainte exercée par le réseau polyester sur la phase thermoplastique est plus faible avec moins de styrène, sa cavitation est donc moins importante. La nanostructuration mieux définie du composite BMC (50/50) n'a pas engendré de meilleure compensation du retrait.

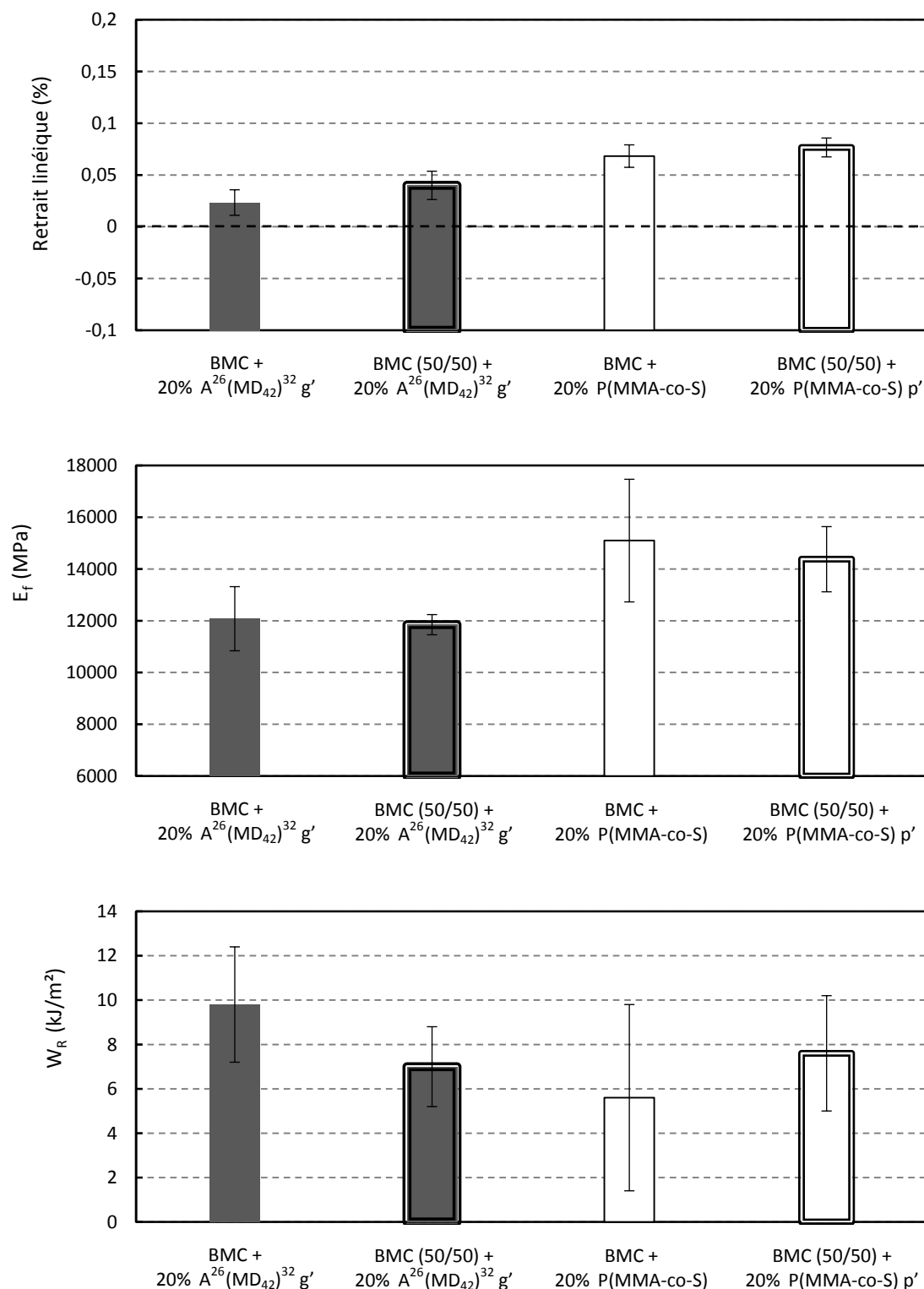
### **❖ Influence du taux de styrène sur le module d'élasticité des composites BMC**

La diminution du taux de styrène n'entraîne pas de variation significative du module des composites BMC. Le module du réseau polyester varie peu avec le taux de styrène. La fraction volumique de vide varie peu également compte tenu de la faible évolution du retrait des composites BMC. La variation du taux de styrène n'a donc pas modifié de façon significative le mouillage des charges et des fibres de verre. L'amélioration de la définition de la nanostructuration n'a pas eu non plus d'influence sur le module du composite.

### **❖ Influence du taux de styrène sur l'énergie de rupture des composites BMC**

La diminution du taux de styrène semble avoir augmenté l'énergie de rupture du composite conventionnel à base de P(MMA-co-S) mais diminué l'énergie de rupture du composite nanostructuré par le BCP  $A^{26}(MD_{42})^{32}$ . L'amélioration de la qualité de la nanostructuration via la diminution du taux de styrène n'a donc pas permis d'augmenter l'énergie de rupture du composite, la résistance à la rupture des composite BMC nanostructuré et conventionnel étant de plus similaire à 50% de styrène. Les nanovides de grandes tailles du composite BMC + 20%  $A^{26}(MD_{42})^{32}$  g' semblent donc bel et bien être bénéfiques quant à la résistance à la rupture du composite. La mauvaise qualité de la nanostructuration est donc utile dans ce cas car elle permet la formation de nanovides de grandes tailles à partir d'agrégats de nanodomains PBA.

En conclusion, l'amélioration de la nanostructuration d'un composite BMC via la diminution du taux de styrène ne permet pas d'améliorer ses propriétés. Elle engendre même une diminution de la compensation du retrait et de la résistance à la rupture du composite.



**Figure VI.15.** Influence du taux de styrène du réseau polyester sur les propriétés d'un composite BMC nanostructuré par le BCP A<sup>26</sup>(MD<sub>42</sub>)<sup>32</sup> et d'un composite conventionnel additivé de P(MMA-co-S) : retrait linéique, module d'élasticité en flexion (E<sub>f</sub>) et énergie de rupture en flexion (W<sub>R</sub>) à 22°C [le réseau polyester des composites BMC de référence contient 60% de styrène alors que celui des composites BMC (50/50) en contient 50%].

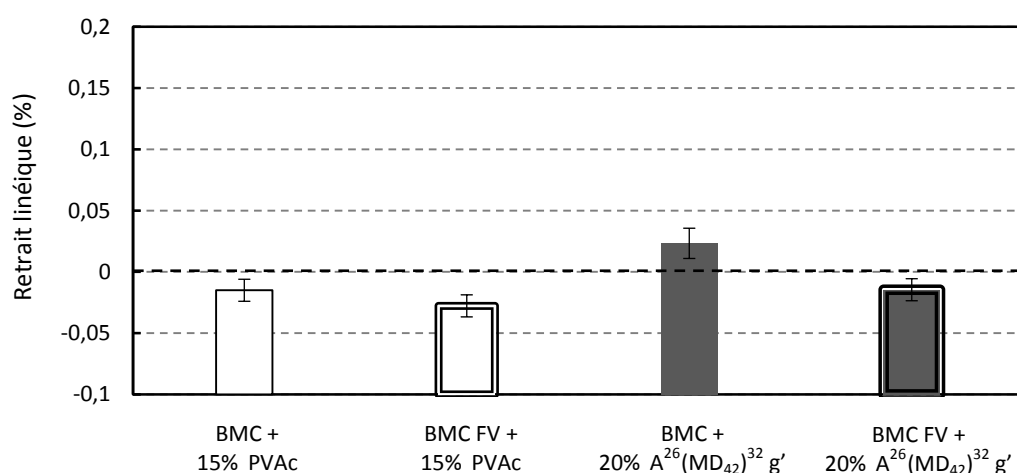


### VI.2.7. Influence du taux de fibres de verre dans les composites BMC

L'influence du taux de fibres de verre et de leur longueur sur le retrait des composites BMC est à présent étudiée. D'après des résultats de la société MCR, une augmentation du taux de fibres de verre ainsi qu'une augmentation de leur longueur conduit dans chacun des cas à une diminution du retrait du composite BMC. Le composite nanostructuré BMC + 20% A<sup>26</sup>(MD<sub>42</sub>)<sup>32</sup> g' et le composite conventionnel BMC + 15% PVAc sont étudiés. Ces composites BMC de référence qui contiennent 15% (en masse) de fibres de verre de 6 mm de longueur sont comparés à des composites BMC FV contenant 25% de fibres de verre de 13 mm de longueur (**Figure VI.16**).

Le retrait des composites BMC nanostructuré et conventionnel diminue effectivement lorsque le taux et la longueur des fibres de verre augmentent. Mais cette diminution est beaucoup plus marquée dans le cas du composite nanostructuré (la variation absolue du retrait est trois fois supérieure à celle du composite conventionnel). Le retrait du composite nanostructuré devient même négatif, ce qui permet au BCP A<sup>26</sup>(MD<sub>42</sub>)<sup>32</sup> d'être considéré dans un composite BMC FV comme un additif LP (low profile) en matière de compensation du retrait. Dans composite BMC FV, la compensation du retrait par le BCP étudié est même assez proche de celle du PVAc. Les retraits des composites BMC + 15% PVAc et BMC FV + 20% A<sup>26</sup>(MD<sub>42</sub>)<sup>32</sup> g' sont par ailleurs identiques.

La diminution du retrait d'un composite BMC lorsque le taux de fibres de verre augmente ne peut être attribuée à un simple effet de dilution. Un simple effet de dilution se traduirait par une diminution de la valeur absolue du retrait, sans que le retrait ne change de signe, ce qui n'est pas observé. **Les fibres de verre engendrent donc comme les charges une augmentation de la cavitation de la phase thermoplastique**, ces dernières s'opposant localement au retrait de la matrice. Une augmentation du taux de fibres de verre, voire de la longueur des fibres, se traduit donc par une augmentation de la fraction volumique de vide et par une diminution du retrait du composite.



**Figure VI.16.** Influence du taux et de la longueur des fibres de verre sur le retrait linéique d'un composite BMC conventionnel additivé de PVAc et d'un composite BMC nanostructuré par le BCP A<sup>26</sup>(MD<sub>42</sub>)<sup>32</sup> (T=22°C) [les composites BMC de référence contiennent 15% de fibres de verre de 6 mm de longueur, alors que les composites BMC FV contiennent 25% de fibres de verre de 13 mm de longueur].

### VI.2.8. Influence du point et de la forme d'incorporation du BCP au cours de la mise en œuvre des compounds BMC

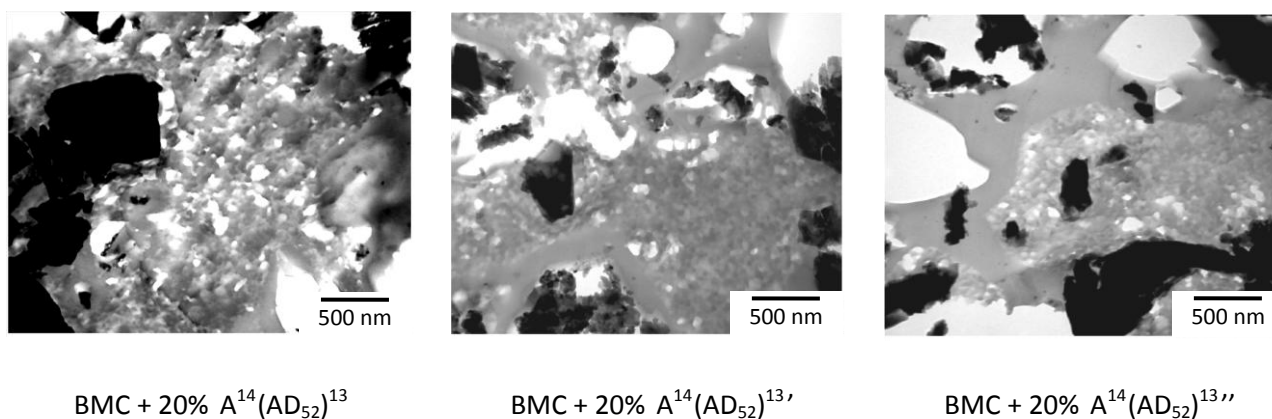
La nanostructuration d'un BCP pouvant augmenter énormément la viscosité du système réactif, il est parfois préférable en procédé BMC d'incorporer le BCP après les charges dans le disperseur (mélangeur principal en procédé industriel) voire même après l'imprégnation des fibres de verre dans le malaxeur, plutôt qu'avant les charges dans le disperseur comme un additif conventionnel. L'introduction du BCP après les charges dans la pâte ou après les fibres de verre dans le compound BMC pourrait cependant conduire à une certaine hétérogénéité de la concentration en BCP dans la résine. La dissolution d'un BCP incorporé en masse dans la pâte pourrait de plus être incomplète. L'influence du point et de la forme d'incorporation du BCP sur l'homogénéité de sa concentration dans la matrice (microscopie TEM) et sur les propriétés du composite BMC est donc examinée.

Le cas du BCP caoutchoutique nanostructurant  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  incorporé en solution dans le styrène avant les charges, après les charges et après les fibres de verres est étudié dans un premier temps. Le cas des BCP solides nanostructurants  $A^{14}(MD_{37})^{16}$  et  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  incorporés en solution dans le styrène avant les charges et en masse après les charges est examiné dans un second temps.

#### a) Cas d'un BCP caoutchoutique incorporé en solution dans le styrène avant les charges, après les charges et après les fibres de verre

L'influence du point d'incorporation du BCP sur la morphologie et les propriétés du composite BMC est étudiée dans cette partie avec le BCP nanostructurant caoutchoutique  $A^{14}(AD_{52})^{13}$ . Ce BCP de forte viscosité est incorporé à la formulation BMC sous forme d'une solution dans le styrène concentrée à 55% en BCP. Différents composites BMC nanostructurés par 20% de  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  sont étudiés, la solution de BCP étant incorporée avant les charges, après les charges (') ou après les fibres de verre ('').

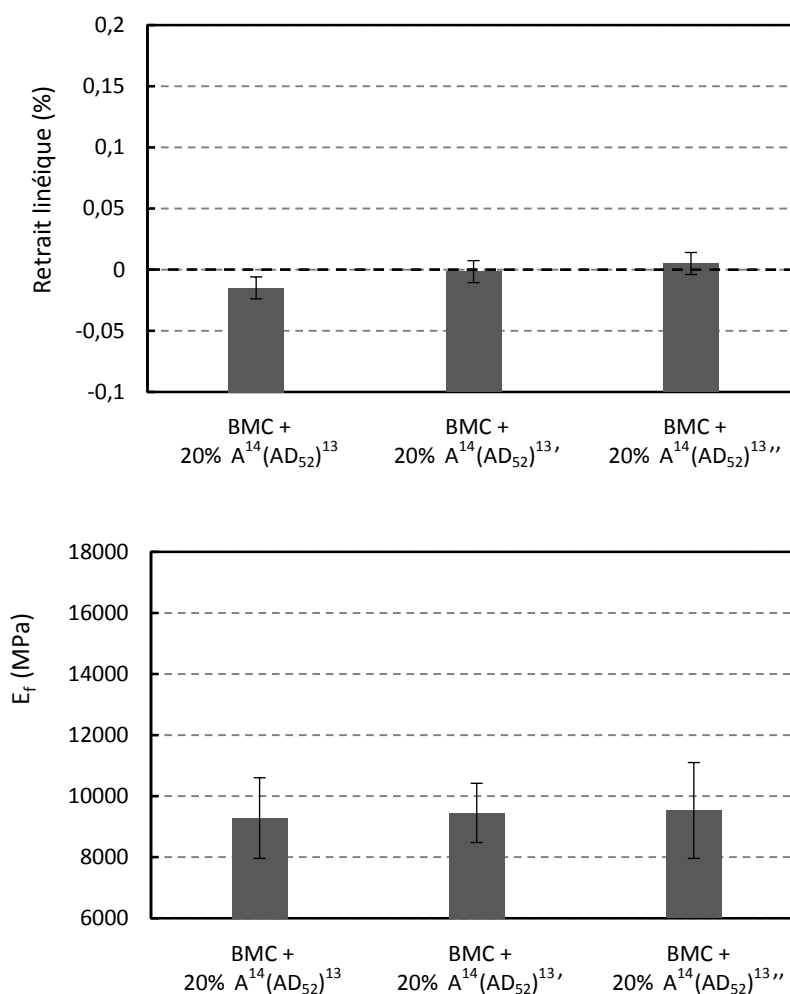
L'évolution de la morphologie du composite BMC en fonction du point d'incorporation du BCP dans le compound est présentée en **Figure VI.17**.

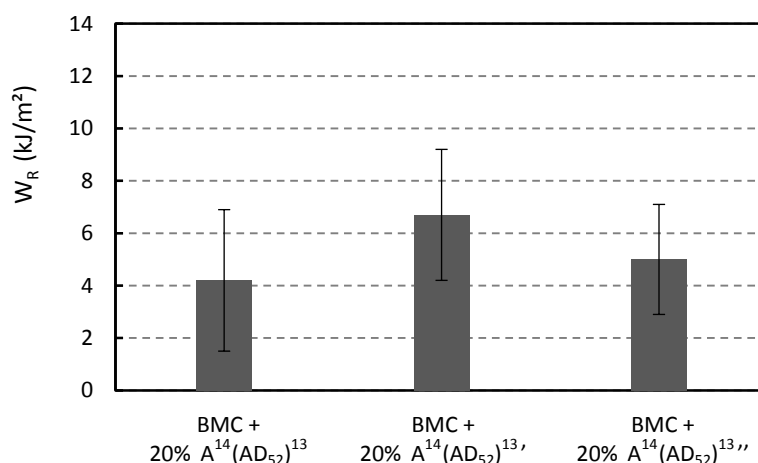


**Figure VI.17.** Influence du point d'incorporation du BCP caoutchoutique  $A^{14}(AD_{52})^{13}$ , introduit sous forme de solution dans le styrène, sur la nanostructuration d'un composite BMC (clichés TEM). Solution  $A^{14}(AD_{52})^{13}$ /St 55% incorporée avant les charges dans le disperseur, après les charges dans le disperseur (') et après l'imprégnation des fibres de verre dans le malaxeur ('').

La quantité de grands nanovides est en réalité similaire dans les trois cas d'après les clichés TEM à plus faible grandissement. L'introduction de la solution BCP/St après les charges dans le disperseur pourrait conduire à un mélange homogène en BCP, les zones non structurées observées étant a priori dues à un effet des charges et du tensioactif sur la miscibilité du BCP, et non à une inhomogénéité de la concentration en BCP (des zones non structurées peuvent également être observées à faible grandissement dans le cas du composite de référence où le BCP est incorporé avant les charges dans le disperseur). En revanche, dans le cas de l'**introduction de la solution BCP/St après les fibres de verre** dans le malaxeur, la taille des zones non structurées a considérablement augmenté, ce qui semblerait indiquer une certaine **inhomogénéité de la concentration en BCP**. Compte tenu des différences de vitesses d'agitation et de la gélification du système réactif en présence de fibres de verre (enchevêtrement des fibres), il est logique d'obtenir une meilleure homogénéisation du BCP dans le cas d'une introduction dans le disperseur plutôt que dans le malaxeur après les fibres.

D'après les propriétés de ces composites BMC (**Figure VI.18**), le point d'incorporation du BCP ou l'homogénéité de sa concentration dans la matrice ne semble pas avoir de réelle influence sur la compensation du retrait, le module ou l'énergie de rupture du composite (l'énergie de rupture du composite BMC + 20% A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup>, n'est pas considérée significativement plus importante en raison de l'écart-type élevé de cette propriété).





**Figure VI.18.** Influence du point d'incorporation du BCP caoutchoutique  $A^{14}(AD_{52})^{13}$ , introduit sous forme de solution dans le styrène, sur les propriétés d'un composite BMC nanostructuré par ce BCP : retrait linéique, module d'élasticité en flexion ( $E_f$ ) et énergie de rupture en flexion ( $W_R$ ) à 22°C. Solution  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  /St 55% incorporée avant les charges dans le disperseur, après les charges dans le disperseur ('') et après l'imprégnation des fibres de verre dans le malaxeur ('').

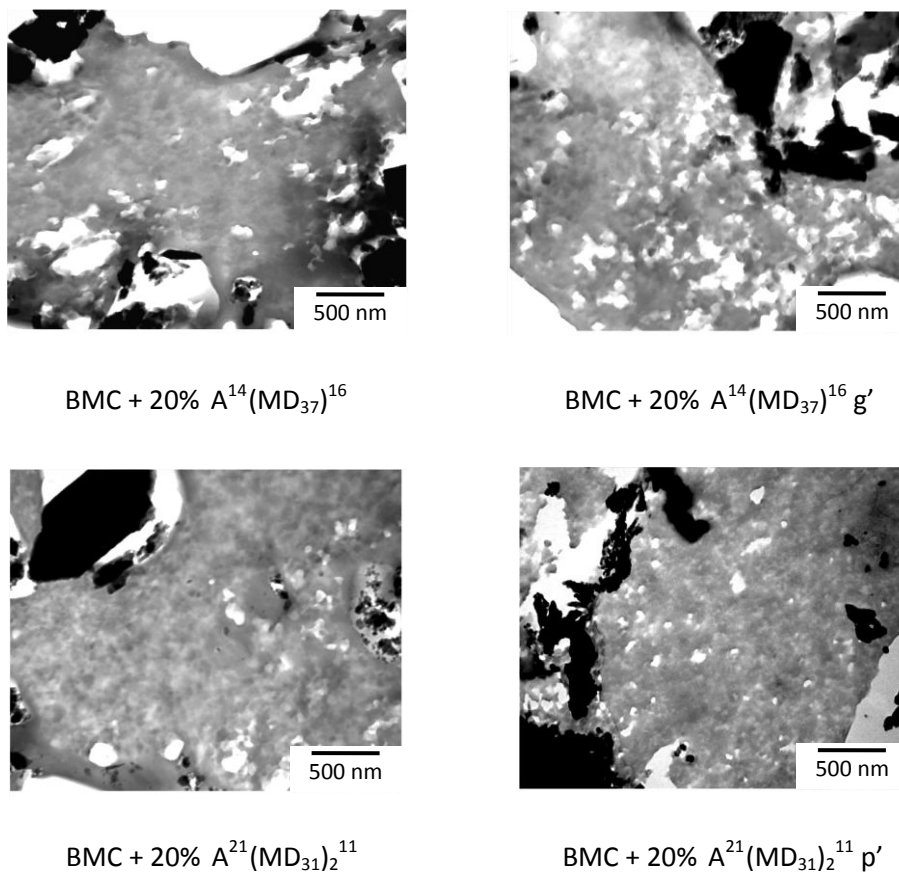
#### b) Cas de BCP solides incorporés en solution dans le styrène avant les charges et en masse après les charges

On s'intéresse à présent à l'influence du point et de la forme d'incorporation du BCP sur la morphologie et les propriétés de composites BMC + 20% BCP avec les BCP solides nanostructurants  $A^{14}(MD_{37})^{16}$  et  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$ . Ces BCP sont introduits dans le disperseur sous forme de solutions BCP/St (concentrées à 40% en BCP) avant les charges ou en masse après les charges [ $A^{14}(MD_{37})^{16}$  étant incorporé sous forme de granulés et  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  sous forme de poudre].

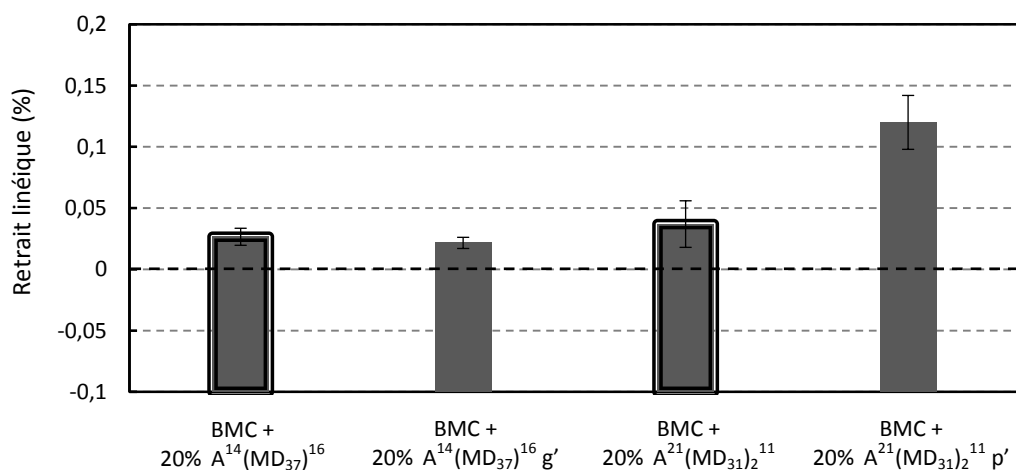
La nanostructuration des composites BMC semble relativement homogène quels que soit le point et la forme d'incorporation du BCP solide dans la pâte réactive (**Figure VI.19**). Les procédés d'incorporation du BCP solide utilisés (présentés en partie IV.8.1) permettent donc une bonne homogénéisation du BCP dans la résine, que ce dernier soit incorporé en solution dans le styrène avant les charges ou en masse après les charges. L'incorporation du BCP solide en masse semble conduire à une dissolution complète du BCP.

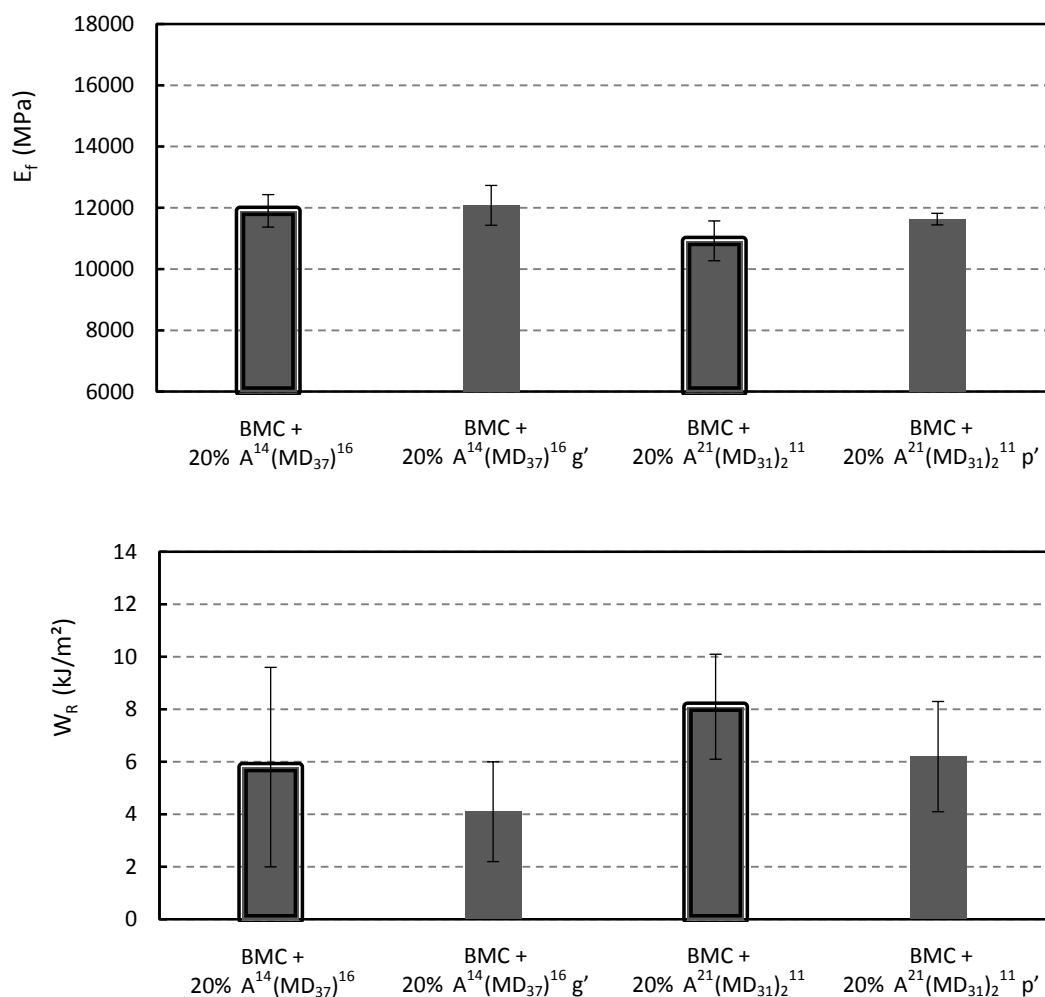
Les propriétés du composite BMC + 20%  $A^{14}(MD_{37})^{16}$  g' sont similaires à celles du composite BMC + 20%  $A^{14}(MD_{37})^{16}$  (**Figure VI.20**). Les BCP solides nanostructurants peuvent donc être incorporés sous forme de granulés après les charges sans affecter les propriétés du composite.

Les propriétés mécaniques du composite BMC + 20%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  p' sont similaires à celles du composite BMC + 20%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$ . En revanche, la compensation du retrait est nettement moins bonne lorsque le BCP est introduit sous forme de poudre après les charges, une incorporation du BCP en solution avant les charges étant alors préférable. Ce dernier résultat est difficilement explicable.



**Figure VI.19.** Influence du point et de la forme d'incorporation de BCP solides sur la nanostructuration de composites BMC (clichés TEM). BCP incorporés en solution dans le styrène (BCP/St 40%) avant les charges dans le disperseur, et à l'état pur sous forme de poudre (p) ou de granulés (g) après les charges dans le disperseur (').





**Figure VI.20.** Influence du point et de la forme d'incorporation de BCP solides sur les propriétés de composites BMC nanostructurés : retrait linéique, module d'élasticité en flexion ( $E_f$ ) et énergie de rupture en flexion ( $W_R$ ) à 22°C. BCP incorporés en solution dans le styrène (BCP/St 40%) avant les charges dans le disperseur, et à l'état pur sous forme de poudre (p) ou de granulés (g) après les charges dans le disperseur (').

### VI.2.9. Qualité d'aspect et émissions de composites BMC

La qualité d'aspect est une propriété fondamentale des composites utilisés en tant que pièces visibles (panneaux de carrosserie par exemple). La diminution du retrait d'un composite BMC ou SMC se traduit souvent par une amélioration de sa qualité d'aspect (voir **Figure I.39**). Une bonne compensation du retrait (c'est-à-dire une expansion) est une condition nécessaire à l'obtention d'une bonne qualité d'aspect. Un composite est qualifié de LS (low shrink) dans le cas d'un aspect relativement mauvais, de LP (low profile) dans le cas d'un aspect acceptable et de classe A dans le cas d'un aspect excellent.

Les émissions en COV des composites SMC et BMC doit être faible en application automobile, en particulier dans le cas de pièces en contact avec l'habitacle (doublures de pièces de carrosserie par exemple), pour des raisons sanitaires mais aussi de confort, certaines substances comme le styrène

étant très odorantes. La nanostructuration d'une phase élastomère dans un composite n'est pas a priori susceptible de diminuer ses émissions via une augmentation de ses propriétés barrières (une dispersion de nanoparticules inorganiques aurait plutôt été envisagée dans ce cas). Les émissions en COV étant une propriété très importante en application automobile, cette dernière a tout de même été caractérisée.

La qualité d'aspect et les émissions du composite nanostructuré BMC + 20% A<sup>26</sup>(MD<sub>42</sub>)<sup>32</sup> g' sont comparées à celles du composite conventionnel BMC + 15% PVAc. La qualité d'aspect de composites BMC FV mieux renforcés est également examinée.

#### ❖ Qualité d'aspect de composites BMC conventionnels et nanostructurés

Dans le cas des composites conventionnel et nanostructuré notés BMC (15% de fibres de verre de 6 mm de longueur), les qualités d'aspect semblent correspondre aux valeurs de retrait : le composite nanostructuré a un retrait positif et un aspect relativement mauvais (LS), alors que le composite conventionnel additivé de PVAc a un retrait négatif et un aspect relativement bon (LP) (**Tableau VI.3**). Lorsque le taux et la longueur des fibres de verre augmentent (les composites BMC FV contiennent 25% de fibres de verre de 13 mm de longueur), le retrait diminue. Cependant, malgré l'expansion du composite BMC FV nanostructuré, sa qualité d'aspect reste relativement mauvaise (LS). Les composites BMC nanostructurés par le BCP A<sup>26</sup>(MD<sub>42</sub>)<sup>32</sup> ne possèdent pas une assez bonne qualité d'aspect pour être utilisés en tant que pièces visibles, comme les composites BMC conventionnels à base de PVAc.

Il serait néanmoins intéressant, à titre de perspective, de caractériser la qualité d'aspect de composites BMC nanostructurés par le BCP A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup>, ce BCP ayant montré une meilleure compensation du retrait dans les composites BMC que les BCP de type PBA-b-P(MMA-co-DMA).

Composites BMC	Retrait linéique (%) à 22°C (± 0,010%)	Qualité d'aspect (tendu)
BMC + 15% PVAc	-0,015	LP
BMC + 20% A <sup>26</sup> (MD <sub>42</sub> ) <sup>32</sup> g'	0,023	LS
BMC FV + 15% PVAc	-0,028	LP
BMC FV + 20% A <sup>26</sup> (MD <sub>42</sub> ) <sup>32</sup> g'	-0,015	LS

**Tableau VI.3.** Qualité d'aspect de composites BMC conventionnels additivés de PVAc et de composites BMC nanostructurés par le BCP A<sup>26</sup>(MD<sub>42</sub>)<sup>32</sup> [les composites BMC contiennent 15% de fibres de verre de 6 mm de longueur, alors que les composites BMC FV contiennent 25% de fibres de verre de 13 mm de longueur].

#### ❖ Emissions de composites BMC conventionnel et nanostructuré

La technique de chromatographie en phase gazeuse headspace couplée à la spectrométrie de masse est utilisée pour identifier et quantifier les émissions des composites BMC nanostructuré et conventionnel étudiés (**Tableau VI.4**).

L'acétone, le tert-butanol et le 2-éthylhexanol, produits de décomposition de l'amorceur TBEC, représentent la grande majorité des COV récupérés (environ 90% des COV). Le reste des COV est

constitué de styrène et de produits issus de cette molécule : le benzaldéhyde, l'époxystyrène, le xylène et le benzène. Le styrène extrait correspond au résidu de monomère non polymérisé, alors que les autres composés ont été créés par dégradation du styrène ou de l'amorceur au cours du moulage du compound (3 minutes à 160°C). La création supplémentaire de COV au cours du procédé d'extraction (2 heures à 120°C) est considérée comme négligeable.

La nature des différents COV extraits et les quantités totales d'émissions sont similaires, que le composite BMC soit additivé de PVAc ou nanostructuré par une phase PBA. L'utilisation de notre additif nanostructurant à la place du PVAc n'engendre donc pas de modification significative des émissions du composite BMC (même si en toute rigueur il aurait fallu comparer des composites contenant un même taux d'additif, de manière à ce que les taux en styrène et en amorceur soit identiques dans les deux cas).

COV	Quantité de COV (µg/g) BMC + 15% PVAc	Quantité de COV (µg/g) BMC + 20% A <sup>26</sup> (MD <sub>42</sub> ) <sup>32</sup> g'
Acétone <sup>1</sup>	39	36
Tert-butanol <sup>1</sup>	35	45
2-éthylhexanol <sup>1</sup>	13	14
Styrène	7	3
Benzaldéhyde <sup>2</sup>	1,0	1,1
Epoxystyrène <sup>2</sup>	0,5	0,4
Xylène <sup>2</sup>	0,3	0,2
Benzène <sup>2</sup>	-	0,2
<b>Total</b>	<b>96</b>	<b>100</b>

<sup>1</sup> COV issus de l'amorceur TBEC    <sup>2</sup> COV issus du styrène

**Tableau VI.4.** Composés organiques volatils émis au cours du chauffage à 120°C pendant 2 heures d'un composite conventionnel additivé de PVAc et d'un composite nanostructuré par le BCP A<sup>26</sup>(MD<sub>42</sub>)<sup>32</sup> [COV analysés par chromatographie en phase gazeuse headspace couplée spectrométrie de masse].

### VI.3. Conclusion

Les pâtes formulées contenant 43% vol. de charges CaCO<sub>3</sub> sont en général beaucoup plus visqueuses que leur phase continue UPR + add. seule, ce qui est le cas avec un additif conventionnel comme le PVAc. Cependant, certains éléments de la formulation peuvent parfois perturber la morphologie de la phase UPR + add., notamment lorsque cette dernière est initialement nanostructurée. Ainsi, dans le cas du système réactif nanostructuré UPR + 20% A<sup>21</sup>(MD<sub>31</sub>)<sub>2</sub><sup>11</sup>, l'incorporation des charges et du tensioactif n'entraîne qu'une faible augmentation de la viscosité. La viscosité de la pâte + 20% A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> est même inférieure à celle du système réactif nanostructuré UPR + 20% A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup>. Les gels nanostructurés UPR + 20% BCP sont devenus, une fois formulés, des pâtes à comportement visqueux prédominant. La formulation a donc engendré une diminution de la T<sub>ODT</sub> de la phase UPR + 20% BCP qui est devenue inférieure à la température ambiante. Le rôle des charges et du tensioactif



(agent mouillant et dispersant) dans cette diminution de la  $T_{ODT}$  est examiné plus précisément au chapitre suivant.

Malgré la déstructuration du réseau de micelles, la pâte + 20%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  est tout de même trop visqueuse à 25°C pour être utilisée en procédé industriel SMC ou BMC. La pâte + 20%  $A^{14}(AD_{52})^{13}$ , beaucoup plus fluide, est en revanche compatible avec chacun de ces procédés industriels (elle peut être acheminée par écoulement et devrait imprégner convenablement les fibres de verre en procédé SMC à 25°C).

L'influence des charges sur les propriétés de la matrice a été déterminée par l'étude de quelques matrices chargées. Les charges augmentent logiquement le module de la matrice mais elles diminuent énormément son énergie de rupture par amorçage à faible contrainte de microfissures à l'interface charges / matrice.

La nanostructuration de la matrice est également obtenue en présence des charges, les nanodomains PBA apparaissant beaucoup plus cavités que dans le cas de la matrice seule. Les nanovides ainsi formés permettent une compensation totale du retrait de la matrice chargée, alors que la matrice UPR + BCP seule présente un retrait conséquent. Les charges s'opposent localement au retrait de la matrice au cours de la polymérisation, ce qui conduit à une contrainte supérieure dans la phase thermoplastique et augmente sa cavitation. La matrice au voisinage des charges apparaît cependant non structurée. Certaines zones de plusieurs  $\mu m$  au cœur de la matrice présentent également une absence de nanostructuration avec 10% de BCP. Quelques zones de la matrice UPR + 10% BCP semblent donc être à l'état miscible, ce qui pourrait être expliqué par la diminution de la température micellaire critique (CMT) du système réactif en présence des charges et du tensioactif.

L'effondrement de l'énergie de rupture du matériau en présence des charges nivelle les différences de résistance à la rupture des matrices seules. Même si une matrice nanostructurée est bien plus résistante à la rupture qu'une matrice conventionnelle, en présence des charges les énergies de rupture des matériaux nanostructuré et conventionnel sont similaires.

Les fibres de verre permettent d'augmenter le module de la matrice chargée mais également de ralentir la propagation des microfissures amorcées à l'interface charges / matrice, ce qui permet au composite BMC d'avoir une résistance à la rupture acceptable.

La nanostructuration de la matrice au sein d'un composite BMC moulé par compression à 160°C est également obtenue. La définition de la nanostructuration est cependant encore moins bonne que celle de la matrice seule polymérisée à 90°C. Cette diminution de la qualité de la nanostructuration pourrait être due à l'augmentation de la température de polymérisation ainsi qu'à la présence des charges et du tensioactif qui entraînent une diminution de la CMT du système réactif. La microséparation de phase du PBA, visible sur les clichés TEM, n'est toutefois pas confirmée par caractérisation thermomécanique dynamique. Les nanodomains PBA sont, comme dans les matrices chargées, très cavités. Le retrait des composites BMC est ainsi extrêmement faible, voire même parfois négatif (expansion). Une augmentation de la concentration en BCP permet d'améliorer l'homogénéité de la nanostructuration, des zones non structurées étant présentes à 10% et parfois à 20% de BCP, en raison vraisemblablement de l'influence des charges et du tensioactif sur la CMT du système réactif. De 20% à 30% de BCP, la fraction volumique de vide semble diminuer, mais les nanovides pourraient être plus petits et non identifiables sur les clichés TEM (nanovides inférieurs à 10 nm qui contribuent au niveau de gris de la phase PBA). Certains agrégats de nanodomains PBA

conduisent à des nanovides de tailles importantes (jusqu'à 300 nm pour la plupart des composites BMC nanostructurés). L'utilisation d'un BCP dibloc semble conduire à une formation de nanovides plus hétérogène qu'un BCP tribloc, le composite présentant alors un nombre important de grands nanovides. Un BCP dibloc de masse molaire élevée comme le BCP A<sup>26</sup>(MD<sub>42</sub>)<sup>32</sup> permet d'augmenter la taille maximale des nanovides (jusqu'à 600 nm), les nanodomains PBA étant alors moins nombreux pour compenser le retrait du réseau.

La nanostructuration d'un composite BMC engendre souvent une meilleure compensation du retrait que la macroséparation de phase du P(MMA-co-S) ou du BCP A<sup>14</sup>(AD<sub>24</sub>)<sup>14</sup>. La nanostructuration conduit même à une expansion du composite à partir de 20% de BCP caoutchoutique A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup>, expansion qui reste cependant légèrement inférieure à celle engendrée par le PVAc. Le P(MMA-co-S) qui était le meilleur additif anti-retrait des matrices polymérisées à 90°C, fait partie des moins bons additifs anti-retrait des composites BMC polymérisés à 160°C. L'expansion thermique de l'additif joue un rôle conséquent sur la compensation du retrait au cours d'une polymérisation à 160°C, un additif de basse T<sub>g</sub> comme le PVAc ou le PBA étant alors préférable à un additif de haute T<sub>g</sub> comme le P(MMA-co-S). En ce qui concerne les composites nanostructurés, un bloc miscible dans le réseau polyester de type P(BA-co-DMA) (basse T<sub>g</sub>) semble entraîner une plus grande expansion thermique de la couronne micellaire qu'un bloc de type P(MMA-co-DMA) car il conduit à une meilleure compensation du retrait. La compensation du retrait du composite nanostructuré ne dépend donc pas uniquement de la phase PBA ségréguée. Un BCP dibloc conduit à une meilleure compensation du retrait qu'un BCP tribloc, la masse molaire du BCP n'ayant en revanche pas d'influence à ce niveau. Contrairement aux additifs conventionnels et au BCP nanostructurant A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup>, le retrait d'un composite nanostructuré par un BCP de type PBA-b-P(MMA-co-DMA) augmente au-delà d'une certaine concentration en BCP. La diminution de la fraction volumique de vide à haute concentration en BCP est expliquée par la plus faible contrainte exercée par le réseau polyester sur les domaines PBA, le rapport volumique UPR / PBA étant plus faible.

La macroséparation de phase du P(MMA-co-S) et du BCP liquide A<sup>14</sup>(AD<sub>24</sub>)<sup>14</sup> conduit à des composites BMC de modules plus élevés que la morphologie co-continue du PVAc ou la nanostructuration des BCP. Le mouillage des charges et/ou des fibres de verre pourrait être meilleur dans le cas du composite additivé de A<sup>14</sup>(AD<sub>24</sub>)<sup>14</sup>, la matrice macroséparée de ce composite ayant un module particulièrement faible. Un composite nanostructuré par un BCP de type PBA-b-P(MMA-co-DMA) et un composite conventionnel à base de PVAc ont des modules similaires. Un BCP nanostructurant de type PBA-b-(BA-co-DMA) conduit à un composite BMC moins rigide, le module de la matrice étant plus faible. Ni la masse molaire du BCP ni son nombre de blocs n'ont d'influence sur le module d'un composite BMC nanostructuré.

Les énergies de rupture des composites BMC sont en général similaires quels que soit le taux et le type d'additif thermoplastique, les faibles évolutions observées étant difficilement discutables en raison des écarts-types élevés. Le composite BMC nanostructuré par 20% de A<sup>26</sup>(MD<sub>42</sub>)<sup>32</sup> semble cependant présenter un certain renforcement par rapport aux autres composites, conventionnels ou additivés de BCP. Son énergie de rupture est environ deux fois supérieure, l'écart-type relatif étant de plus bien inférieur. Ce composite présentant de nombreux nanovides de tailles importantes (jusqu'à 600 nm), ces derniers pourraient conduire à une augmentation de la ténacité du matériau sans diminuer la résistance à l'amorçage de fissures, d'où une augmentation de l'énergie de rupture du composite. La mauvaise qualité de la nanostructuration est utile dans ce cas car elle permet de générer des nanovides de tailles relativement importantes, issus d'agrégats de nanodomains PBA.

La réduction du taux de styrène du réseau polyester (de 60% à 50%) permet d'améliorer de façon conséquente la qualité de la nanostructuration (via l'augmentation de la température micellaire critique du système réactif), mais cela conduit à une diminution de la compensation du retrait et de la résistance à la rupture du composite BMC (les agrégats de nanodomains PBA ayant presque disparu, le diamètre des plus grands nanovides diminue de 600 à 200 nm).

Une augmentation du taux et de la longueur des fibres de verre se traduit par une diminution significative du retrait des composites BMC (conventionnel ou nanostructuré) qui ne peut être attribuée à un simple effet de dilution. Les fibres de verre engendrent donc comme les charges une augmentation de la cavitation de la phase thermoplastique.

L'incorporation du BCP (à l'état pur sous forme de poudre ou de granulés, ou dissous dans du styrène) après les charges dans le disperseur conduit à une matrice homogène en BCP, comme si le BCP était introduit avant les charges. Une incorporation du BCP (en solution dans le styrène) dans le malaxeur après l'imprégnation des fibres de verre engendre en revanche une moins bonne homogénéité du BCP dans la matrice. En général, la forme d'incorporation, le point d'incorporation et l'homogénéité du BCP dans la matrice n'ont pas d'influence significative sur les propriétés du composite BMC.

La qualité d'aspect du composite BMC nanostructuré par 20% de A<sup>26</sup>(MD<sub>42</sub>)<sup>32</sup> est de type LS (low shrink). Elle est nettement moins bonne que celle du composite conventionnel contenant 15% de PVAc qui est de type LP (low profile). La nanostructuration du composite n'a donc pas permis d'obtenir une bonne qualité d'aspect. La qualité d'aspect de composites BMC nanostructurés par 20% ou 30% de A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> mériterait néanmoins d'être étudiée en raison de leur excellente compensation du retrait (expansion). La nature et la quantité de COV émis par un composite nanostructuré sont similaires à celles d'un composite conventionnel.

## **CHAPITRE VII**

# **COMPOSITES SMC : LA NANOSTRUCTURATION, UNE ALTERNATIVE AU MÛRISSEMENT PAR L'OXYDE DE MAGNÉSIUM ?**



## VII. COMPOSITES SMC : LA NANOSTRUCTURATION, UNE ALTERNATIVE AU MÛRISSEMENT PAR L'OXYDE DE MAGNÉSIUM ?

<b>VII.1.</b>	<b>Mûrissement conventionnel par l'oxyde de magnésium</b>	<b>265</b>
VII.1.1.	<i>Evolution des propriétés rhéologiques d'une pâte conventionnelle additivée de PVAc et d'oxyde de magnésium avec le temps</i>	265
VII.1.2.	<i>Réalisation d'un composite SMC conventionnel additivé de PVAc et mûri par l'oxyde de magnésium</i>	267
<b>VII.2.</b>	<b>Mûrissement par nanostructuration au cours de la dissolution progressive d'un BCP dans la résine UP</b>	<b>268</b>
VII.2.1.	<i>Dissolution sans agitation de BCP sous forme de poudre ou de granulés dans la résine UP seule</i>	269
VII.2.2.	<i>Dissolution sans agitation de BCP sous forme de poudre ou de granulés dans la pâte</i>	270
<b>VII.3.</b>	<b>Mûrissement au cours du refroidissement par nanostructuration d'un BCP en solution à chaud dans la résine UP</b>	<b>274</b>
VII.3.1.	<i>Comportement rhéologique d'un système réactif UPR + BCP avec la fréquence</i>	275
VII.3.2.	<i>Comportement rhéologique des systèmes réactifs UPR + add. avec la température</i>	276
	a) Influence du type d'additif sur le comportement rhéologique des systèmes réactifs UPR + add.	276
	b) Influence de différents paramètres sur le comportement rhéologique des systèmes réactifs UPR + BCP	279
VII.3.3.	<i>Comportement rhéologique des pâtes avec la température</i>	283
	a) Influence du type d'additif sur le comportement rhéologique des pâtes	283
	b) Influence de différents paramètres sur le comportement rhéologique des pâtes + BCP	285
VII.3.4.	<i>Réalisation d'un composite SMC mûri par la nanostructuration d'un BCP</i>	289
<b>VII.4.</b>	<b>Conclusion</b>	<b>291</b>

Le mûrissement des résines UP par l'oxyde de magnésium à température ambiante a été présenté en bibliographie. Le procédé de mise en œuvre des compounds SMC mûris traditionnellement par MgO est décrit en **Annexe 1**. Ce mûrissement conventionnel des compounds SMC présente cependant quelques inconvénients, auxquels un procédé de mûrissement différent pourrait peut-être remédier. Le mûrissement par l'oxyde de magnésium nécessite un stockage du compound de trois à cinq jours pendant lequel la viscosité de ce dernier augmente de façon conséquente puis se stabilise quelque peu. La tenue mécanique du compound SMC est alors suffisante pour lui permettre d'être manipulé afin d'être moulé. Cependant, la viscosité du compound mûri par MgO ne se stabilise jamais réellement après l'étape de stockage (on parle de pseudo-palier). Cette légère évolution de la viscosité avec le temps entraîne la nécessité de modifier les réglages de la presse en fonction de la date à laquelle on désire mouler le compound.

Un mûrissement idéal serait un mûrissement qui permette la manipulation et le moulage du compound SMC immédiatement après sa mise en œuvre, via une augmentation forte et immédiate de sa viscosité en sortie de calandrage. Une bonne stabilité de la viscosité du compound mûri est également requise, pour lui permettre d'être transporté et stocké si nécessaire avant d'être moulé sans avoir à modifier les réglages de la presse en fonction de la date de moulage.

Or, la nanostructuration d'un BCP dans la phase continue UPR du compound SMC pourrait peut-être permettre un mûrissement plus efficace que l'oxyde de magnésium. La nanostructuration d'une résine UP par un BCP se traduit en effet par une gélification de cette dernière à partir de la concentration critique de gélification (CGC). La pâte additivée de BCP doit cependant être suffisamment fluide dans un premier temps pour être acheminée par écoulement et imprégner convenablement les fibres de verre. La nanostructuration du BCP dans la résine doit ensuite engendrer une forte augmentation de la viscosité de la pâte pour permettre la manipulation du compound.

Le mûrissement du compound SMC est évalué par l'évolution des propriétés rhéologiques de la pâte. La viscosité de la pâte doit être inférieure à 200 Pa.s lors de l'imprégnation des fibres de verre avant mûrissement et supérieure à 35 000 Pa.s lors de la manipulation du compound après mûrissement ( $|\dot{\eta}^*|$  à 1 rd/s, procédé conventionnel à 25°C). Les caractérisations rhéologiques sont réalisées en fréquence, afin de ne pas déstructurer les systèmes réactifs mûris par l'oxyde de magnésium ou par la nanostructuration.

L'évolution des propriétés rhéologiques d'une pâte conventionnelle additivée de PVAc, au cours du mûrissement traditionnel par l'oxyde de magnésium à température ambiante, est tout d'abord présentée. Un compound SMC conventionnel, mis en œuvre à l'aide de cette pâte, est caractérisé (tenue mécanique, aptitude au défilage, tack et imprégnation des fibres de verre). La qualité d'aspect du composite polymérisé est également analysée.

Un effet mûrissement obtenu par dissolution progressive d'un BCP (sous forme de poudre ou de granulés) à température ambiante dans la pâte est tout d'abord examiné. Cette dissolution doit être suffisamment lente pour imprégner les fibres de verre avec une pâte fluide inhomogène en BCP et suffisamment rapide pour limiter la durée de stockage du compound SMC.

Un effet mûrissement obtenu par refroidissement d'une pâte homogène en BCP est ensuite étudié. La mise en œuvre du compound SMC doit dans ce cas avoir lieu à  $T > T_{ODT}$  afin que la pâte soit suffisamment fluide. Il n'est pas envisageable d'utiliser à cet effet une température supérieure à 60°C en raison de l'évaporation du styrène et de la réactivité du système. Le refroidissement du

compound de 60°C à 25°C en sortie de procédé doit permettre la manipulation de ce dernier via la nanostructuration du BCP ( $T < T_{ODT}$ ). Le mûrissement devrait être instantané, une manipulation et un moulage immédiats du compound SMC nanostructuré pouvant alors être envisagés.

La difficulté principale est toutefois d'obtenir une pâte additivée de BCP de viscosité inférieure à 200 Pa.s au cours de la mise en œuvre du compound SMC (à 25°C dans le cas du mûrissement par dissolution progressive du BCP et à 60°C dans le cas d'un BCP incorporé de façon homogène) et supérieure à 35 000 Pa.s lors de la manipulation du compound à température ambiante.

Le mûrissement du compound SMC par la nanostructuration est étudié via le comportement rhéologique des gels UPR + BCP dans un premier temps, avant de s'intéresser au comportement rhéologique des pâtes additivées de BCP dans un second temps. Un compound SMC homogène en BCP et mûri par refroidissement est finalement réalisé et caractérisé. La qualité d'aspect du composite nanostructuré résultant est également analysée.

## VII.1. Mûrissement conventionnel par l'oxyde de magnésium

Le mûrissement conventionnel d'un compound SMC par l'oxyde de magnésium à température ambiante est étudié via l'évolution du comportement rhéologique de la pâte + 15% PVAc + 3 pcr MK25 avec le temps à 25°C. Un compound conventionnel SMC + 15% PVAc + 3 pcr MK25, mis en œuvre à température ambiante, est ensuite caractérisé. La qualité d'aspect du composite SMC polymérisé est également déterminée. 3 pcr d'agent de mûrissement MK25 correspondent à **0,75 pcr de MgO** (MK25 contient 25% de magnésie).

Le procédé industriel de mise en œuvre des compounds SMC est décrit en **Annexe 1**. Le compound SMC conventionnel étudié est réalisé à l'échelle pilote à l'aide d'un procédé similaire décrit en partie IV.7.2. Lorsque l'oxyde de magnésium est incorporé à la pâte, la réaction de mûrissement commence ( $t = 0$ ). Les films de pâte sont formés au niveau des racles environ deux minutes plus tard ( $t = 2$  min). La viscosité de la pâte doit alors être inférieure à 200 Pa.s de façon à imprégner convenablement les fibres de verre. L'acheminement des films de pâte et des fibres de verre jusqu'aux calendres dure environ 1 minute ( $t = 3$  min) et le calandrage du compound 1 minute également ( $t = 4$  min).

### VII.1.1. *Evolution des propriétés rhéologiques d'une pâte conventionnelle additivée de PVAc et d'oxyde de magnésium avec le temps*

L'évolution des propriétés rhéologiques de la pâte + 15% PVAc + 3 pcr MK25 avec le temps à 25°C est présentée en **Figure VII.1**.

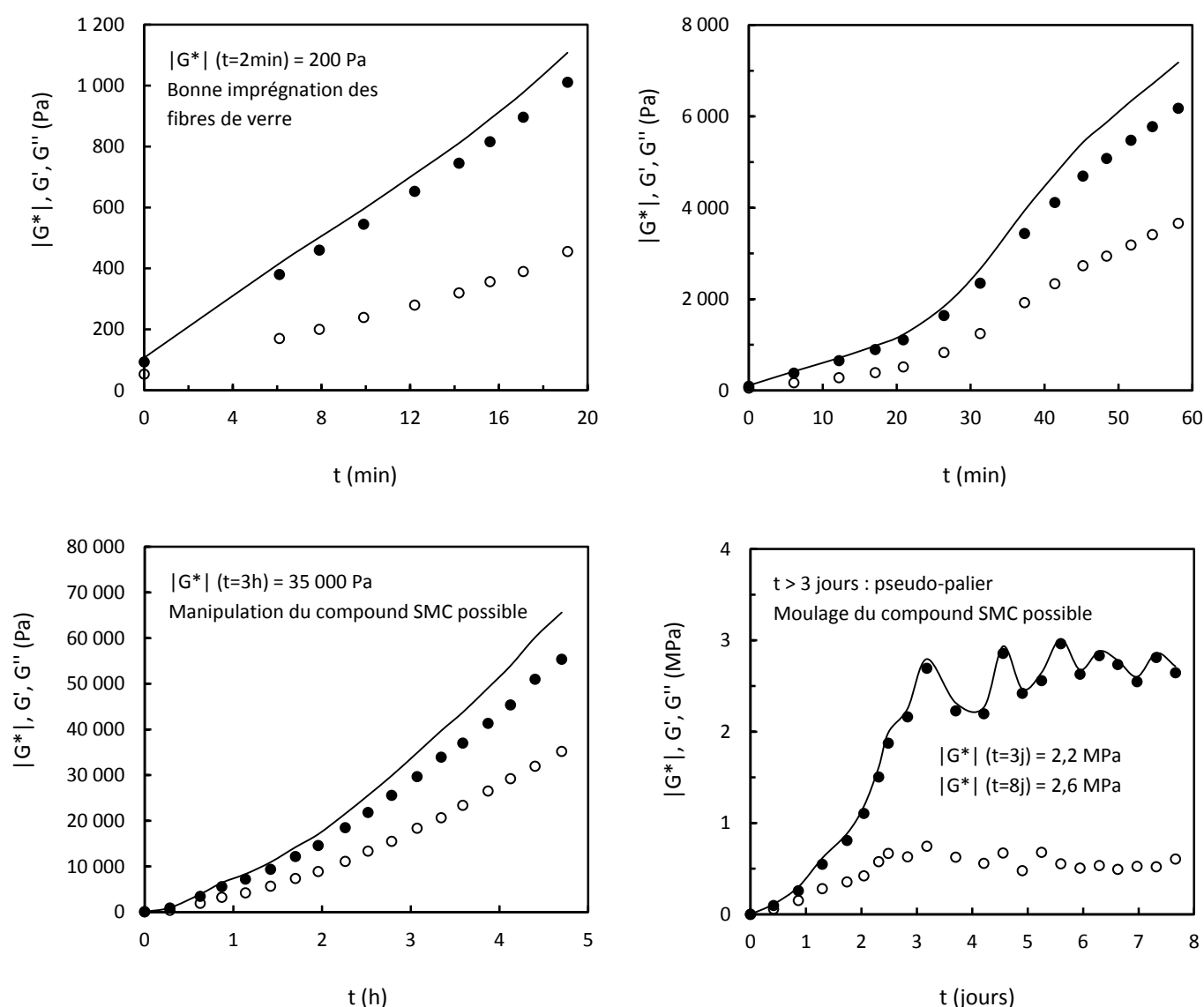
Le point à l'origine de l'échelle des temps correspond au comportement rhéologique de la pâte + 15% PVAc sans MgO. L'oxyde de magnésium (MK25) est incorporé et homogénéisé à la pâte pendant les deux premières minutes. L'échantillon est alors déposé dans le rhéomètre et le premier point est obtenu 6 minutes après l'incorporation de la magnésie.

Le module  $|G^*|$  de la pâte augmente d'environ 4 décades en 3 jours (de 100 Pa à 2,2 MPa) et atteint un pseudo-palier. Le mûrissement d'un système réactif à base de résine UP par l'oxyde de magnésium conduit généralement à une augmentation du module de cet ordre de grandeur (voir



**Figure I.20).** L'évolution du module est beaucoup plus faible au niveau du pseudo-palier mais elle reste significative, le module augmentant de 2,2 à 2,6 MPa de 3 à 8 jours de mûrissement (la mesure des modules élevés au niveau du pseudo-palier conduit à des artefacts avec la géométrie plan-plan utilisée, les valeurs minimales des zigzags étant considérées).

Cette pâte conventionnelle devrait permettre une bonne imprégnation des fibres de verre en procédé SMC à température ambiante, sa viscosité à 25°C étant estimée par extrapolation à environ 200 Pa.s après 2 minutes de mûrissement (la pâte est alors un gel très faible et bien fluide). Un compound SMC réalisé avec cette pâte devrait être manipulable par un système automatisé à partir de 3 heures de mûrissement, le module de la pâte étant alors supérieur à 35 000 Pa. Néanmoins, il convient d'attendre le pseudo-palier au bout de 3 jours de mûrissement avant de mouler le composite, de manière à éviter une variation importante de la viscosité du lot de compound au cours de son moulage (qui nécessiterait une modification constante des paramètres de la presse).



**Figure VII.1.** Evolution avec le temps à 25°C des modules  $G'$  (●),  $G''$  (○) et  $|G^*|$  (—) de la pâte + 15% PVAc + 3 pcr MK25 (1rd/s,  $|G^*| = |\eta^*|$ ). L'agent de mûrissement MK25 (qui contient 25% de MgO) est incorporé dans la pâte à l'origine de l'échelle des temps.

Le mécanisme d'agrégation ionomère est considéré comme étant le mécanisme le plus réaliste pour expliquer le mûrissement de la résine UP par la magnésie [Litvinov *et al.*, 2001]. Selon ce mécanisme, l'augmentation de la viscosité serait engendrée par l'agrégation en clusters (par interaction électrostatique) des domaines ioniques d'ionomères issus de la réaction acide-base entre la magnésie et les groupes carboxyle du polyester (voir **Figure I.21** et **Figure I.23**). Cependant, l'additif PVAc incorporé dans la pâte étant modifié par des motifs acide acrylique et acide méthacrylique d'après son analyse RMN  $^1\text{H}$ , il réagit également avec l'oxyde de magnésium et participe ainsi au mûrissement au même titre que le polyester (d'après les indices d'acide et les masses molaires moyennes en nombre du polyester insaturé et du PVAc, leurs fonctionnalités moyennes en groupes carboxyle sont respectivement de 1,5 et de 4,2).

Le pseudo-palier de la pâte étudiée est atteint plus rapidement que celui du mélange UPR + MgO étudié par Litvinov (en 3 jours pour la pâte contre 7 jours pour la résine). Cette accélération du mûrissement pourrait être due à la réaction du PVAc ainsi qu'à l'incorporation d'eau dans la résine via l'introduction des charges  $\text{CaCO}_3$  (eau initialement adsorbée sur ces dernières), l'eau permettant d'accélérer la réaction de mûrissement [Litvinov *et al.*, 2001].

### **VII.1.2. Réalisation d'un composite SMC conventionnel additivé de PVAc et mûri par l'oxyde de magnésium**

La mise en œuvre du compound conventionnel SMC + 15% PVAc + 3 pcr MK25 est réalisée à l'échelle pilote selon le protocole décrit en partie IV.7.2.

#### **❖ Mise en œuvre du compound SMC conventionnel (température ambiante)**

La pâte + 15% PVAc + 3 pcr MK25 est versée à température ambiante dans le réservoir des racles après 2 minutes de mûrissement par MgO. A ce niveau de mûrissement la pâte est encore bien fluide, ce qui permet la formation de films de pâte homogènes (sans manques de matière) au cours de la mise en œuvre du compound SMC.

#### **❖ Caractérisation du compound SMC conventionnel (tenue mécanique, aptitude au défilage, tack et évaluation de l'imprégnation des fibres de verre à température ambiante)**

##### En sortie de calandrage (4 minutes de mûrissement)

La tenue mécanique du compound SMC est bien entendu insuffisante en sortie de calandrage pour permettre une manipulation automatisée de ce dernier. Le compound est tout de même défilable mais avec de légères pertes de pâte sur le film en raison de la fluidité importante de cette dernière à ce niveau de mûrissement (un compound SMC est qualifié de défilable si l'on peut enlever les films plastiques de chaque côté du compound sans l'endommager). L'imprégnation des mèches de fibre de verre entrelacées procure en effet au compound une tenue mécanique suffisante pour être défilé (25% de mèches de 25 mm de longueur). En raison de la fluidité de la pâte, le tack du compound est important à ce niveau de mûrissement.

L'imprégnation des mèches de fibre de verre au cœur du compound est caractérisée de manière visuelle. L'imprégnation de ce compound conventionnel n'est pas excellente mais elle est suffisante

pour réaliser un composite SMC de qualité (il est logique d'obtenir une imprégnation moyenne car la viscosité de la pâte après 2 minutes de mûrissement correspond à la viscosité critique d'imprégnation de 200 Pa.s).

#### Après 3 heures de mûrissement

Après 3 heures de mûrissement par MgO, le compound SMC peut être manipulé par un système automatisé, ce type de manipulation étant plus exigeant en matière de tenue mécanique qu'une manipulation manuelle précautionneuse. Le compound est défilmable sans aucune perte de pâte car cette dernière ne colle plus du tout en raison de son état de mûrissement avancé ( $|G^*| = 35\,000\text{ Pa}$ ). L'évolution du module avec le temps est cependant trop importante pour envisager de mouler le compound (il faut attendre le pseudo-palier après 3 jours de mûrissement).

#### ❖ **Qualité d'aspect du composite SMC conventionnel**

Le compound SMC conventionnel est moulé sous forme de plaques de grandes dimensions afin de caractériser sa qualité d'aspect. La qualité d'aspect du composite **SMC + 15% PVAc + 3 pcr MK25** obtenu est excellente, de type **classe A**. Elle est encore meilleure que celle du composite BMC + 15% PVAc, qui est de type low profile (LP).

## **VII.2. Mûrissement par nanostructuration au cours de la dissolution progressive d'un BCP dans la résine UP**

Le mûrissement des compounds SMC par la dissolution progressive à température ambiante d'un BCP (sous forme de poudre ou de granulés) dans la résine UP est examiné dans cette partie. La dissolution du BCP doit être suffisamment lente pour permettre la mise en œuvre du compound SMC avec une pâte fluide (inhomogène en BCP) et suffisamment rapide pour limiter la durée de stockage du compound SMC. La stratégie est donc de disperser brièvement et à faible vitesse d'agitation un BCP solide sous forme de poudre ou de granulés dans la pâte, afin d'imprégner les fibres de verre à température ambiante avec une suspension de BCP de faible viscosité en raison du faible avancement de la dissolution de ce dernier. Le BCP doit par la suite se dissoudre progressivement dans le compound pour conduire à son mûrissement, toute agitation étant alors devenue impossible.

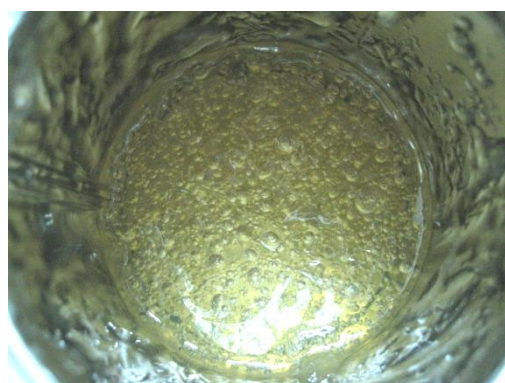
L'avantage de cette technique de mûrissement par la nanostructuration serait de permettre, si elle est efficace, la mise en œuvre du compound SMC à température ambiante comme un compound conventionnel. La difficulté est cependant d'obtenir une faible dissolution du BCP avant l'imprégnation des fibres de verre, et une dissolution rapide et complète par la suite. Le module à 25°C de la pâte + BCP doit être inférieur à 200 Pa deux minutes après l'incorporation du BCP pour permettre une bonne imprégnation des fibres de verre, et supérieur à 35 000 Pa après dissolution du BCP pour permettre la manipulation du compound SMC ( $|G^*|$  à 1 rd/s).

Les BCP solides  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  et  $A^{34}(MD_{35})_2$  sont étudiés,  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  sous la forme d'une poudre micronisée (de 300  $\mu\text{m}$  de granulométrie moyenne) et  $A^{34}(MD_{35})_2$  sous la forme de granulés cylindriques (de 3 mm de hauteur et 2 mm de diamètre en moyenne). Leur capacité à se dissoudre sans agitation à 25°C dans la résine seule puis dans la pâte est évaluée.

La poudre et les granulés de BCP sont dispersés à 25°C dans la résine UPR (40/60) et dans la pâte pendant 2 minutes à 700 tr/min à l'échelle du laboratoire avec le système de mélange représenté en **Figure IV.2** (à l'échelle pilote, une vitesse d'agitation de 350 tr/min doit être utilisée pour réaliser un mélange équivalent). Ce mélange bref à vitesse d'agitation relativement faible permet de ne dissoudre qu'une petite partie du BCP au cours du mélange. Idéalement, cette faible dissolution du BCP conduit à une augmentation suffisante de la viscosité du système réactif pour stabiliser la suspension, c'est-à-dire empêcher les particules de BCP non solubilisées de sédimenter lors de l'arrêt de l'agitation. L'homogénéité de la concentration en BCP après 6 jours de dissolution sans agitation à 25°C est caractérisée de manière visuelle. Les propriétés rhéologiques de quelques pâtes sont également étudiées. La lettre « i » est ajoutée en fin de nomenclature pour identifier ces mélanges potentiellement inhomogènes en BCP réalisés avec un tel procédé (exemples : **UPR + 30 % BCP g'i**, **pâte + 30% BCP p'i**).

### VII.2.1. *Dissolution sans agitation de BCP sous forme de poudre ou de granulés dans la résine UP seule*

L'aspect de mélanges UPR + 30% BCP i après 6 jours de dissolution sans agitation de BCP sous forme de poudre ou de granulés dans la résine UPR (40/60) à température ambiante est présenté en **Figure VII.2**. La différence d'indice de réfraction entre la résine et le BCP permet d'apprécier visuellement la dissolution de ce dernier.



UPR + 30%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  p'i



UPR + 30%  $A^{34}(MD_{35})_2^{46}$  g'i

**Figure VII.2.** Aspect de systèmes réactifs UPR + 30% BCP i potentiellement inhomogènes en BCP, après 6 jours de dissolution sans agitation du BCP sous forme de poudre (p) ou de granulés (g) dispersé pendant 2 minutes à 700 tr/min dans la résine UPR (40/60) à l'échelle du laboratoire (350 tr/min à l'échelle pilote). Expériences et observations réalisées à 25°C [poudre de  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  de 300  $\mu$ m de granulométrie moyenne, granulés de  $A^{34}(MD_{35})_2^{46}$  de 3 mm de hauteur et 2 mm de diamètre en moyenne].

Le système réactif UPR + 30%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  p'i forme un gel presque instantanément lorsque la poudre de  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  (particules de 300  $\mu$ m de diamètre) est incorporée à la résine, ce gel étant suffisamment fort pour ne pas s'écouler. Cette gélification du système peut être due soit à la

gélification de la phase continue nanostructurée au cours de la dissolution du BCP dans la résine, soit à la coalescence des particules de BCP gonflées de résine (atteinte du seuil de percolation). Cette gélification extrêmement rapide du système réactif n'est pas compatible avec la mise en œuvre d'un compound SMC, deux minutes étant nécessaires pour acheminer la pâte additivée de BCP jusqu'aux fibres de verre.

Après 6 jours de dissolution, les particules de  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  gonflées de résine ne sont plus visibles (**Figure VII.2**). Le mélange UPR + 30%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  p'i semble homogène visuellement, une certaine hétérogénéité de la concentration en BCP restant possible étant donné la viscosité importante du système qui ralentit la diffusion des espèces en présence (BCP, styrène et polyester insaturé). Les bulles témoignent de la gélification au cours du mélange initial.

Le système réactif UPR + 30%  $A^{34}(MD_{35})_2^{46}$  g'i s'écoule après les 2 minutes de mélange des granulés de  $A^{34}(MD_{35})_2^{46}$  à la résine. La dissolution du BCP dans la phase continue UPR est relativement faible en fin de mélange et le gonflement des granulés par la résine est encore superficiel. Les granulés de BCP ont un rapport surface / volume bien inférieur à celui de la poudre de BCP et ont par conséquent une cinétique de dissolution beaucoup plus lente dans la résine, ce qui est favorable à l'acheminement de la pâte additivée de BCP et à l'imprégnation des fibres de verre. La gélification du système est atteinte plusieurs heures après l'incorporation du BCP.

Après 6 jours de dissolution, les granulés de  $A^{34}(MD_{35})_2^{46}$  gonflés à cœur de résine sont encore bien visibles (**Figure VII.2**). L'aspect du mélange semble indiquer une gélification par coalescence des particules de BCP gonflées. Ce système réactif paraît visuellement plus hétérogène que le mélange précédemment étudié où le BCP a été incorporé sous forme de poudre. Cette hétérogénéité ne semble cependant pas incompatible avec le mûrissement d'un compound SMC, la viscosité du mélange étant tout de même relativement homogène.

Le BCP est cependant incorporé dans une pâte lors de la mise en œuvre du compound SMC, la présence des charges pouvant éventuellement conduire à des résultats différents.

### **VII.2.2. Dissolution sans agitation de BCP sous forme de poudre ou de granulés dans la pâte**

La dissolution de la poudre de  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  dans la pâte est tout d'abord étudiée, avant de s'intéresser à la dissolution des granulés de  $A^{34}(MD_{35})_2^{46}$  dans cette dernière.

#### **❖ Dissolution sans agitation d'un BCP sous forme de poudre dans la pâte**

L'aspect et les propriétés rhéologiques de pâtes + x%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  p'i après 6 jours de dissolution sans agitation de la poudre de  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  (particules de 300  $\mu\text{m}$  de diamètre moyen) dans la pâte à température ambiante sont présentés en **Figure VII.3**.

Aux trois concentrations en BCP étudiées (10%, 20% et 30%), la pâte additivée de la poudre de  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  est bien trop visqueuse après les 2 minutes de mélange pour permettre la mise en œuvre d'un compound SMC ( $|G^*| > 200 \text{ Pa}$  à 25°C et 1 rd/s). La pâte + 10%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  est même plus visqueuse en fin de mélange qu'après 6 jours de dissolution, certainement en raison de la

coalescence des particules de BCP gonflées de résine qui forme une phase continue de forte viscosité en début de dissolution.

Les charges opacifient les systèmes réactifs, ce qui rend difficile l'observation de leur homogénéité après 6 jours de dissolution du BCP (**Figure VII.3**). A 10% et 20% de  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$ , les particules de BCP sont invisibles et semblent par conséquent relativement bien dissoutes. Une observation minutieuse de la pâte + 30%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  p'i permet en revanche de mettre en évidence des particules de BCP gonflées de résine et exemptes de charges. La présence des charges a donc empêché la bonne dissolution de la poudre de BCP qui avait été obtenue dans la résine seule.



Pâte + 10%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  p'i  
 $|G^*| = 225 \text{ Pa}$  ;  $\tan \delta^{-1} = 0,2$



Pâte + 20%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  p'i  
 $|G^*| = 3\,800 \text{ Pa}$  ;  $\tan \delta^{-1} = 0,8$



Pâte + 30%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  p'i  
 $|G^*| = 0,26 \text{ MPa}$  ;  $\tan \delta^{-1} = 1,2$



Pâte + 15% PVAc + 3 pcr MK25  
 $|G^*| = 2,2 \text{ MPa}$  ;  $\tan \delta^{-1} = 4,4$

**Figure VII.3.** Aspect et propriétés rhéologiques ( $|G^*|$ ,  $\tan \delta^{-1}$  à 25°C et 1rd/s) de pâtes + x%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  p'i potentiellement inhomogènes en BCP, après 6 jours de dissolution sans agitation d'une poudre de  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  (de 300  $\mu\text{m}$  de granulométrie moyenne) dispersée pendant 2 minutes à 700 tr/min dans la pâte à l'échelle du laboratoire (350 tr/min à l'échelle pilote). Expériences et observations réalisées à 25°C. La pâte + 15% PVAc + 3 pcr MK25 est présentée en tant que référence à 3 jours de mûrissement par la magnésie.

La pâte + 20%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  p'i n'est pas assez visqueuse après 6 jours de dissolution du BCP pour permettre la manipulation d'un compound SMC à température ambiante. Cette pâte est en raison de sa faible viscosité très collante. Son module est relativement proche de celui de la pâte homogène en BCP correspondante étudiée au chapitre précédent (3800 Pa contre 3400 Pa), les valeurs de  $\tan \delta^{-1}$  étant également similaires. Ce résultat semble confirmer la bonne dissolution de la poudre de BCP dans la pâte jusqu'à un taux de 20%.

Le module de la pâte + 30%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  p'i après 6 jours de dissolution du BCP est suffisant pour permettre la manipulation d'un compound SMC ( $|G^*| > 35\ 000$  Pa à 25°C et 1 rd/s). Cette pâte additivée de BCP ne colle pas en raison de son module élevé à température ambiante (260 000 Pa). Par rapport à la pâte conventionnelle mûrie par la magnésie, son module est environ 10 fois inférieur et son aspect est moins homogène en raison des particules de BCP gonflées de résine qui ne se sont pas bien dissoutes.

Si la mise en œuvre d'un compound SMC + 30%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  p'i était possible à température ambiante, ce dernier pourrait être manipulé après 6 jours de stockage. Cependant, l'incorporation du BCP sous forme de poudre dans la pâte conduit à une pâte additivée de BCP beaucoup trop visqueuse après 2 minutes de mélange pour permettre la mise en œuvre du compound SMC (acheminement de la pâte, formation des films de pâte et imprégnation des fibres de verre impossibles à 25°C). De plus, la dissolution des particules de BCP est incomplète 6 jours après leur incorporation. La dispersion de granulés (particules environ 10 fois plus grosses) pourrait certainement remédier à ce problème de dissolution trop rapide lors du mélange, mais la dissolution du BCP 6 jours après son incorporation pourrait en revanche être encore moins avancée.

#### ❖ Dissolution sans agitation d'un BCP sous forme de granulés dans la pâte

L'aspect de pâtes + x%  $A^{34}(MD_{35})_2^{46}$  g'i après 6 jours de dissolution sans agitation des granulés de  $A^{34}(MD_{35})_2^{46}$  dans la pâte à température ambiante est présenté en **Figure VII.4**.



Pâte + 30%  $A^{34}(MD_{35})_2^{46}$  g'i



Pâte + 40%  $A^{34}(MD_{35})_2^{46}$  g'i

**Figure VII.4.** Aspect de pâtes + x%  $A^{34}(MD_{35})_2^{46}$  g'i potentiellement inhomogènes en BCP, après 6 jours de dissolution sans agitation de granulés de  $A^{34}(MD_{35})_2^{46}$  (de 3 mm de hauteur et 2 mm de diamètre en moyenne) dispersés pendant 2 minutes à 700 tr/min dans la pâte à l'échelle du laboratoire (350 tr/min à l'échelle pilote). Expériences et observations réalisées à 25°C.



La viscosité de la pâte additivée de BCP après les 2 minutes de mélange est beaucoup plus faible avec des particules de BCP de taille supérieure comme les granulés. Si La pâte + 40%  $A^{34}(MD_{35})_2^{46}$  g'i est trop visqueuse en fin de mélange pour permettre la mise en œuvre d'un compound SMC à température ambiante, la pâte + 30%  $A^{34}(MD_{35})_2^{46}$  g'i s'écoule aisément ( $|G^*| < 200$  Pa), ce qui n'était pas le cas avec seulement 10% de poudre de  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$ . Le rapport surface / volume des granulés étant bien inférieur à celui de la poudre, leur dissolution dans la phase continue UPR ainsi que leur gonflement par la résine sont en effet beaucoup plus lents. Cependant, les granulés (3 mm de hauteur et 2 mm de diamètre en moyenne) sont un peu trop gros pour passer sous les racles lors de la formation des films de pâte en procédé SMC (entrefer d'environ 1,5 mm). Des particules de BCP inférieures à 1 mm devraient donc être utilisées, mais les problèmes de viscosité rencontrés avec la poudre de BCP (particules de 300  $\mu$ m) pourraient alors apparaître en raison de l'accélération de la cinétique de dissolution.

La dissolution des granulés de  $A^{34}(MD_{35})_2^{46}$  6 jours après leur incorporation est logiquement moins bonne que celle de la poudre à même concentration (30%). Après 6 jours de dissolution, la résine polyester a considérablement diffusé dans les granulés. On observe de larges particules de BCP transparentes, gonflées de résine et entourées d'une écorce de charges. La présence des charges gêne la dissolution des particules de BCP en raison de la très forte augmentation de la viscosité au voisinage des particules. Les particules de BCP sont en effet peu à peu recouvertes d'une écorce de charges en raison de l'appauvrissement de cette zone en résine qui diffuse dans les granulés. Cette écorce de charges autour des particules de BCP gonflées est bien visible dans le cas de la pâte + 40%  $A^{34}(MD_{35})_2^{46}$  g'i (**Figure VII.4**). A 30% et 40% de BCP, les pâtes ne collent pas. Elles semblent même très sèches en raison de l'appauvrissement en résine de la phase continue. Ces pâtes sont cependant trop inhomogènes pour permettre la manipulation d'un compound SMC et présentent même une certaine friabilité en raison de la concentration élevée en charges de la phase continue. Un composite SMC moulé à partir d'un tel compound présenterait certainement de très mauvaises propriétés mécaniques ainsi qu'un très mauvais aspect.

## ❖ Conclusion

La dissolution sans agitation d'un BCP sous forme de poudre ou de granulés dans une résine UP à température ambiante peut se trouver figée dans un état métastable lorsque la viscosité du mélange nanostructuré devient trop importante, en raison du ralentissement de la diffusion moléculaire. Quelques jours après l'incorporation du BCP, la viscosité du système réactif semble néanmoins relativement homogène.

Mais dans le cas d'une résine chargée, la dissolution des particules de BCP est plus compliquée. La part de BCP qui se dissout dans la pâte a tendance à améliorer l'homogénéité du système (diffusion du BCP vers la résine). Mais la résine gonfle également les particules de BCP (diffusion de la résine vers le BCP) et les charges qui ne peuvent pénétrer dans ces domaines de forte viscosité se retrouvent concentrées à l'interface pâte / BCP. Ce phénomène se traduit par la formation rapide d'une écorce de charges autour des particules de BCP gonflées de résine, ce qui bloque la dissolution du BCP dans un état beaucoup plus hétérogène qu'en absence de charges. La pâte autour des particules de BCP apparaît de plus relativement sèche en raison de sa concentration élevée en charges due à son appauvrissement en résine.



L'augmentation de la taille des particules de BCP (de 300  $\mu\text{m}$  à 2-3 mm en passant d'une poudre à des granulés) ralentit leur cinétique de dissolution (ou de gonflement) dans la pâte, ce qui a pour conséquence de diminuer la viscosité initiale de la pâte additivée de BCP. Mais cela a également pour effet d'augmenter la dimension des inhomogénéités après 6 jours de dissolution (augmentation de la taille des particules de BCP gonflées de résine et enrobées d'une écorce de charges).

En ce qui concerne le mûrissement d'un compound SMC par la dissolution progressive d'un BCP dans la résine à température ambiante, ni la poudre de BCP (particules de 300  $\mu\text{m}$ ), ni les granulés de BCP, ne permettent à la fois la mise en œuvre du compound (2 minutes après l'incorporation du BCP) et la manipulation de ce dernier (après 6 jours de dissolution du BCP).

La pâte + 30%  $\text{A}^{21}(\text{MD}_{31})_2^{11}$  p'i pourrait peut-être permettre la manipulation d'un compound SMC malgré ses inhomogénéités après 6 jours de stockage à température ambiante. Mais en considérant que ces inhomogénéités n'aient pas un impact négatif sur les propriétés du composite moulé, il sera tout de même nécessaire de chauffer le procédé de mise en œuvre du compound pour espérer obtenir une bonne imprégnation des fibres de verre. On perdrait donc l'avantage principal de cette technique de mûrissement par la nanostructuration qui est de réaliser un compound SMC à température ambiante. L'étude est par conséquent orientée vers une dissolution initialement homogène du BCP dans la pâte couplée à un procédé de mise en œuvre à chaud du compound SMC.

### **VII.3. Mûrissement au cours du refroidissement par nanostructuration d'un BCP en solution à chaud dans la résine UP**

Le mûrissement d'une pâte par dissolution progressive d'un BCP à température ambiante n'étant pas applicable à la réalisation d'un compound SMC, le refroidissement d'une pâte homogène en BCP est à présent étudié. La mise en œuvre du compound SMC doit avoir lieu à  $T > T_{\text{ODT}}$  afin que la pâte soit suffisamment fluide pour être acheminée, former des films de pâte de qualité et imprégner convenablement les fibres de verre. Il n'est pas envisageable d'utiliser une température supérieure à 60°C lors de la mise en œuvre du compound en raison de l'évaporation du styrène (risque sanitaire, augmentation de la viscosité de la pâte) et de la réactivité du système (décomposition de l'amorceur TBEC). Le refroidissement du compound à la température ambiante en sortie de procédé doit permettre la manipulation de ce dernier via la nanostructuration du BCP ( $T < T_{\text{ODT}}$ ). Le mûrissement devrait être instantané, une manipulation et un moulage immédiats du compound SMC nanostructuré pouvant alors être envisagés (le stockage du compound n'est plus indispensable).

Le premier avantage de cette technique de mûrissement par la nanostructuration est d'utiliser une pâte homogène en BCP, en résine et en charges. Lors de l'étude du mûrissement par la dissolution progressive d'un BCP, l'inhomogénéité initiale des pâtes en BCP avait conduit au final à des inhomogénéités en BCP, en résine et en charges, la diffusion de la résine dans les particules de BCP ayant asséché la phase continue. Une pâte homogène en BCP est homogène au niveau de ses différents constituants comme une pâte conventionnelle telle que la pâte + 15% PVAc + 3 pcr MK25. Ce procédé de mûrissement est par ailleurs certainement beaucoup plus adapté que la dissolution progressive d'un BCP ou la réaction de l'oxyde de magnésium afin de stabiliser rapidement le module du compound en sortie de calandrage. Le désavantage est en revanche de devoir chauffer le procédé

de fabrication du compound SMC, de l'acheminement de la pâte additivée de BCP jusqu'au calandrage du compound.

La difficulté principale est d'obtenir une pâte additivée de BCP de module suffisamment faible à 60°C pour permettre une bonne imprégnation des fibres de verre ( $|G^*| \leq 200 \text{ Pa}$  à 1 rd/s) et suffisamment élevé à 25°C pour que le compound soit manipulable ( $|G^*| \geq 35\,000 \text{ Pa}$ ).

Le comportement rhéologique avec la fréquence d'un système réactif nanostructuré UPR + BCP est tout d'abord présenté. L'aptitude au mûrissement par refroidissement de différents systèmes réactifs est ensuite évaluée par des rampes en température de 10°C à 100°C à 1 rd/s et 3°C/min. Les systèmes réactifs UPR + add. sont examinés dans un premier temps, avant de s'intéresser aux pâtes formulées. L'influence des BCP  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  et  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  sur le comportement rhéologique avec la température des systèmes réactifs est comparée à celle de l'additif conventionnel PVAc qui est en solution dans la résine UP sur toute la plage de température. La température de transition ordre-désordre ( $T_{ODT}$ ) des systèmes réactifs additivés de BCP est considérée dans ce travail comme étant la température au croisement des modules  $G'$  et  $G''$  (1 rd/s, 3°C/min). L'influence de différents paramètres comme la concentration en BCP, la présence des charges, la concentration en tensioactif ou encore le taux de styrène de la résine UP est également étudiée. Les différents systèmes réactifs étudiés sont préparés à température ambiante à l'aide des procédés décrits au quatrième chapitre.

Afin de comparer l'aptitude de chaque système réactif au mûrissement par refroidissement, le paramètre  $k_{T_1 \rightarrow T_2}$  est introduit :

$$k_{T_1 \rightarrow T_2} = \frac{|G^*|(T_1)}{|G^*|(T_2)} \quad \text{Equation VII.1}$$

Pour permettre la mise en œuvre du compound SMC à une température  $T_2$  et sa manipulation à une température  $T_1$ , le module de la pâte additivée de BCP doit être inférieur à 200 Pa à  $T_2$  et supérieur à 35 000 Pa à  $T_1$  ( $|G^*|$  à 1 rd/s). Un coefficient  $k_{T_1 \rightarrow T_2} \geq 175$  doit donc être obtenu.

Pour chaque système réactif UPR + add., le coefficient  $k_{T_1 \rightarrow T_2}$  maximal tel que  $10^\circ\text{C} < T_1 < T_2 < 100^\circ\text{C}$  et  $T_2 - T_1 = 35^\circ\text{C}$  est indiqué. En ce qui concerne les pâtes formulées, les coefficients  $k_{T_1 \rightarrow T_2}$  les plus pertinents sont précisés (le coefficient  $k_{25 \rightarrow 60}$  notamment). L'ensemble de la plage en température de 10°C à 100°C est étudié, même si d'un point de vue applicatif les températures  $T_1 = 25^\circ\text{C}$  et  $T_2 = 60^\circ\text{C}$  doivent être considérées.

Un compound SMC + 25%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  p', mis en œuvre avec une pâte à 60°C, est caractérisé pour finir. La qualité d'aspect du composite SMC polymérisé est également déterminée.

### VII.3.1. Comportement rhéologique d'un système réactif UPR + BCP avec la fréquence

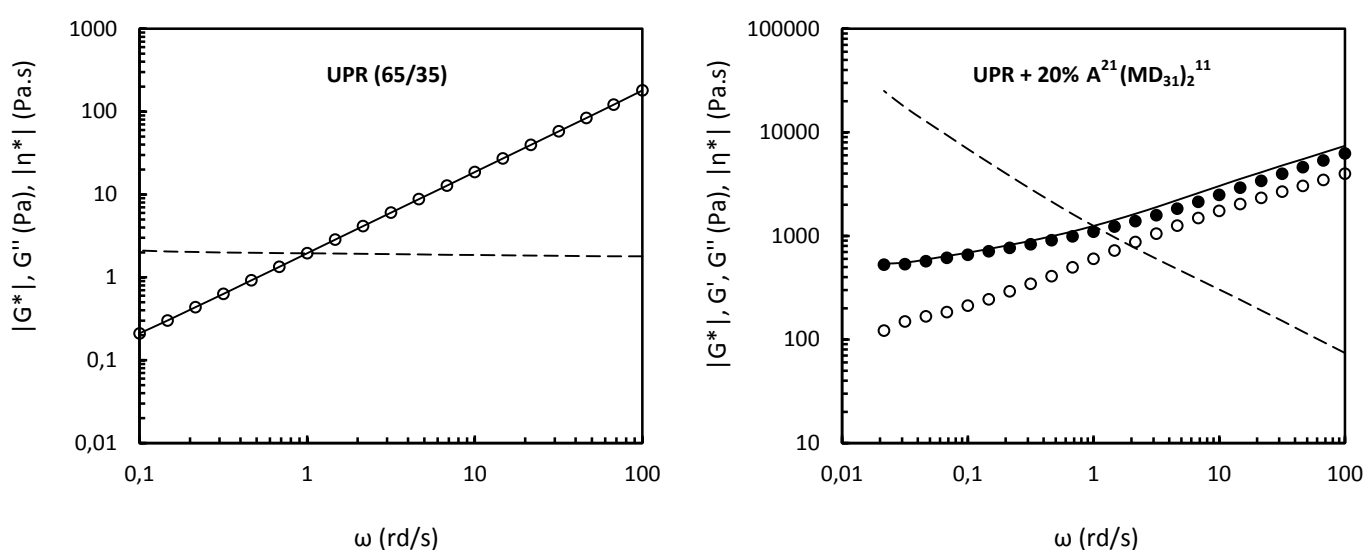
Le comportement rhéologique avec la fréquence à 25°C du gel nanostructuré UPR + 20%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  est exposé en **Figure VII.5**. Le comportement rhéologique de la résine UPR (65/35) est également présenté en tant que référence.

#### ❖ Comportement rhéologique de la résine UPR (65/35) avec la fréquence

La résine commerciale (solution de 65% de polyester insaturé dans 35% de styrène) se comporte comme un fluide newtonien. Elle présente un comportement essentiellement visqueux sur toute la gamme de fréquence étudiée avec une viscosité constante de 2,0 Pa.s à 25°C.

#### ❖ Comportement rhéologique du système réactif UPR + 20% $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$ avec la fréquence

La nanostructuration se traduit à 20% de BCP par un comportement élastique prédominant sur toute la gamme de fréquence étudiée. Le plateau caoutchoutique, où le système se comporte comme un gel, est observé de 0,02 rd/s à 1 rd/s, l'évolution de  $G'$  et de  $G''$  avec la fréquence étant alors relativement faible. La viscosité diminue lorsque la fréquence augmente. D'après la loi de Cox-Merz, cette évolution de la viscosité est caractéristique d'un comportement rhéofluidifiant en cisaillement, ce qui avait été observé en **Figure V.3**. Un plateau newtonien pourrait être obtenu à très basse fréquence si la durée de l'expérience permettait d'attendre l'écoulement du gel.



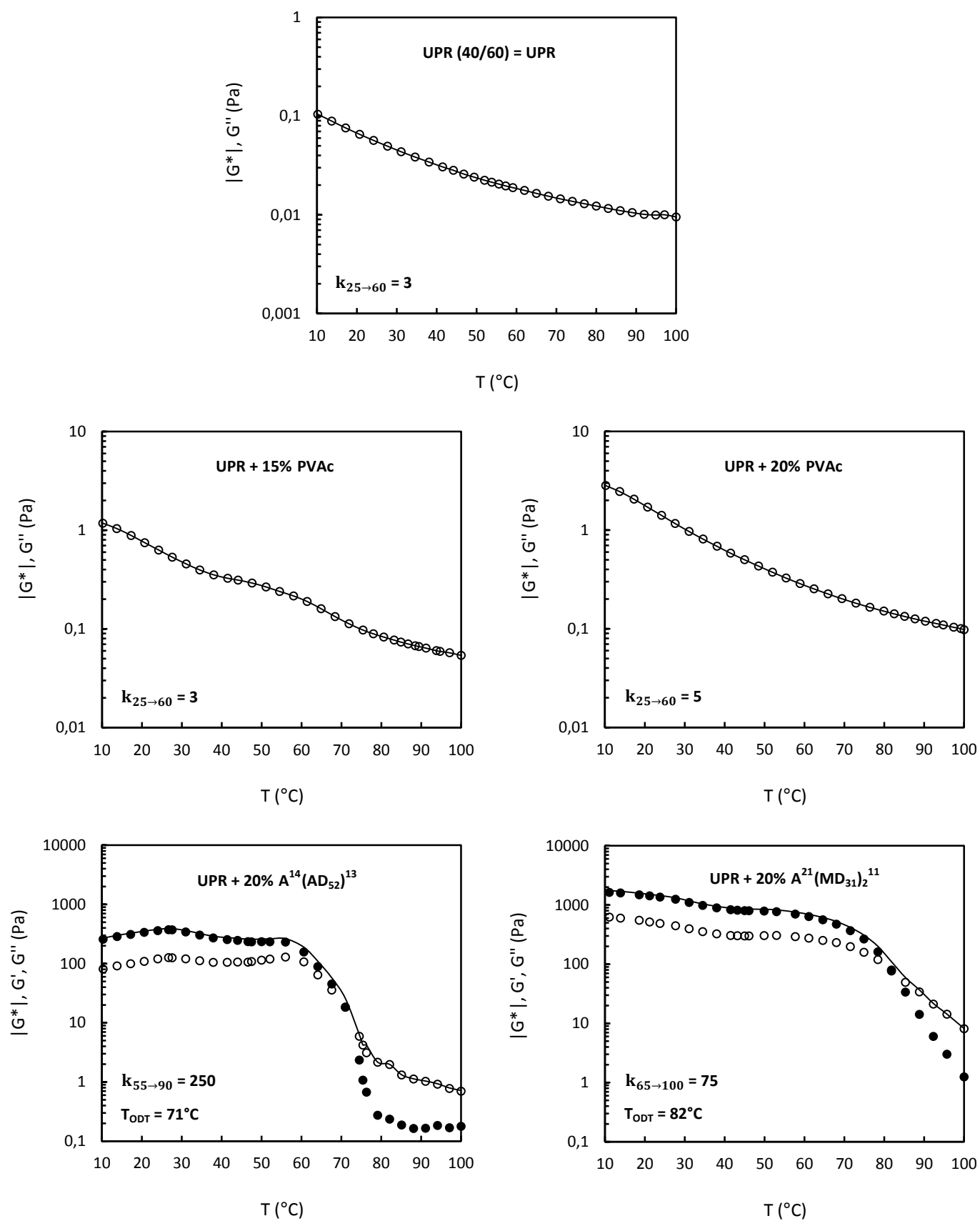
**Figure VII.5.** Evolution avec la fréquence des modules  $G'$  (●),  $G''$  (○) et  $|G^*|$  (—) ainsi que de la viscosité  $|\eta^*|$  (--) de la résine UPR (65/35) et du système réactif nanostructuré UPR + 20%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  (T=25°C).

#### VII.3.2. Comportement rhéologique des systèmes réactifs UPR + add. avec la température

L'aptitude au mûrissement par refroidissement des systèmes réactifs UPR + BCP est à présent examinée, l'additif PVAc étant étudié en tant qu'additif conventionnel de référence miscible dans la résine. L'influence du type d'additif sur le comportement rhéologique en température des systèmes réactifs UPR + add. est tout d'abord étudiée, avant de s'intéresser à l'influence de différents paramètres sur le comportement rhéologique en température des systèmes réactifs UPR + BCP.

##### a) Influence du type d'additif sur le comportement rhéologique des systèmes réactifs UPR + add.

Le comportement rhéologique en température de la résine UP et de systèmes réactifs additivés de PVAc, de  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  et de  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  est présenté en **Figure VII.6**.



**Figure VII.6.** Evolution avec la température des modules  $G'$ (●),  $G''$ (○) et  $|G^*|$ (—) de systèmes réactifs UPR + x% add. (3°C/min, 1rd/s,  $|G^*| = |\eta^*|$ ).

### ❖ Comportement rhéologique en température de la résine UPR (40/60)

Le module de la résine UPR (40/60), notée UPR, diminue de manière relativement progressive lorsque la température augmente. Cette solution de 40% de polyester insaturé dans 60% de styrène a un comportement essentiellement visqueux sur toute la plage en température étudiée.

Le coefficient  $k_{25 \rightarrow 60} = 3$  de la résine UP est logiquement très faible, cette solution ne présentant pas de modification morphologique particulière au cours de la rampe en température. La diminution de la viscosité de la résine par augmentation de la température n'est donc évidemment pas suffisante pour permettre un effet mûrissement (un coefficient  $k$  minimum de 175 devant être atteint).

### ❖ Comportement rhéologique en température de systèmes réactifs UPR + PVAc

L'incorporation de 15% ou 20% de PVAc en solution dans la résine conduit logiquement à une augmentation du module, mais le profil rhéologique du système réactif additivé reste similaire à celui de la résine seule.

Les coefficients  $k_{25 \rightarrow 60}$  des mélanges réactifs à base de PVAc sont du même ordre de grandeur que celui de la résine. Un homopolymère en solution dans la résine ne présente donc aucune aptitude au mûrissement par refroidissement (un homopolymère présentant une macroséparation de phase comme le P(MMA-co-S) n'étant d'ailleurs pas plus efficace).

### ❖ Comportement rhéologique en température du système réactif UPR + 20% A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup>

Une transition ordre-désordre est observée lorsque la température augmente en raison du comportement UCST du mélange UPR + bloc PBA, ce qui est nécessaire au mûrissement par refroidissement. A  $T < T_{ODT} = 71^\circ\text{C}$ , le système réactif forme un gel en raison des interactions importantes entre les micelles organisées en réseau. La nanostructuration est alors caractérisée par des modules  $G'$  et  $G''$  élevés, ainsi que par un comportement élastique prédominant ( $G' > G''$ ). Au-delà de la  $T_{ODT}$  ( $T_{ODT} < T < CMT$ ), définie dans cette étude par la température de croisement de  $G'$  et  $G''$ , les micelles deviennent désordonnées (voir **Figure I.28**). Cette perte de l'ordre à grande distance se traduit par une chute des modules  $G'$  et  $G''$ , le comportement rhéologique du système nanostructuré devenant alors à dominante visqueuse ( $G'' > G'$ ). Aux températures supérieures ( $T_{ODT} < CMT < T$ ), les micelles se dissocient pour former au final une solution homogène (perte de l'ordre à courte distance). Lorsque  $G'' \gg G'$ , on considère que le BCP est en solution dans la résine ( $T \approx 80^\circ\text{C}$ ).

La chute de module observée est très abrupte, la quasi-totalité de la transition ordre-désordre ayant lieu entre  $60^\circ\text{C}$  et  $80^\circ\text{C}$ . La  $T_{ODT}$  et la CMT devraient par conséquent être assez proches. La CMT peut être déterminée au même titre que la  $T_{ODT}$  par diffusion des rayons X (SAXS) [Maiez-Tribut, 2007A] ou des neutrons (SANS) [Park *et al.*, 2005]. La déstructuration du réseau de micelles sur une courte plage de température pourrait être due à la nature du BCP A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup>, à sa faible masse molaire, ainsi qu'à son faible indice de polydispersité ( $I_p = 1,6$ ).

Le coefficient  $k_{55 \rightarrow 90} = 250$  dépasse le coefficient minimal de 175 nécessaire à l'application mûrissement. Ce coefficient est par ailleurs 50 fois supérieur à celui de la solution UPR + 20% PVAc, ce qui donne un ordre de grandeur de l'influence de la déstructuration du réseau de micelles sur la chute de viscosité. La nature du BCP A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> (BCP caoutchoutique à température ambiante) et sa faible masse molaire permettent d'obtenir un mélange UPR + BCP très fluide à haute température

( $|G^*| \approx 1 \text{ Pa}$  à  $90^\circ\text{C}$ ), le gel formé à basse température ayant tout de même un module relativement conséquent ( $|G^*| \approx 370 \text{ Pa}$  à  $25^\circ\text{C}$  et  $250 \text{ Pa}$  à  $55^\circ\text{C}$ ).

Ce système réactif UPR + BCP, à chute de viscosité rapide et importante, semble très intéressant pour le mûrissement d'un compound SMC. Il faudrait néanmoins être capable, via la formulation, de décaler la transition ordre-désordre du système réactif vers les basses températures à une  $T_{\text{ODT}}$  d'environ  $40\text{-}45^\circ\text{C}$ , tout en augmentant le module d'environ deux décades pour obtenir la pâte désirée.

#### ❖ Comportement rhéologique en température du système réactif UPR + 20% $A^{21}(\text{MD}_{31})_2$ <sup>11</sup>

Par rapport au système réactif UPR + BCP précédent, la transition ordre-désordre est plus étalée, intervient à plus haute température ( $T_{\text{ODT}} = 82^\circ\text{C}$ ), et n'est de ce fait pas encore achevée à  $100^\circ\text{C}$ . Le module est par ailleurs environ 4 fois plus élevé. Le BCP  $A^{21}(\text{MD}_{31})_2$ <sup>11</sup> diffère du BCP  $A^{14}(\text{AD}_{52})$ <sup>13</sup> par la nature et le nombre de ses blocs statistiques miscibles dans la résine (comonomère MMA plutôt que BA) mais également par sa masse molaire et son indice de polydispersité ( $I_p = 2,7$ ) plus élevés.

Le coefficient  $k_{65 \rightarrow 100} = 75$  n'est pas suffisant pour permettre un mûrissement efficace. La transition ordre-désordre ne semble pas suffisamment brutale, la viscosité du BCP  $A^{21}(\text{MD}_{31})_2$ <sup>11</sup> en solution étant de plus relativement importante.

#### b) Influence de différents paramètres sur le comportement rhéologique des systèmes réactifs UPR + BCP

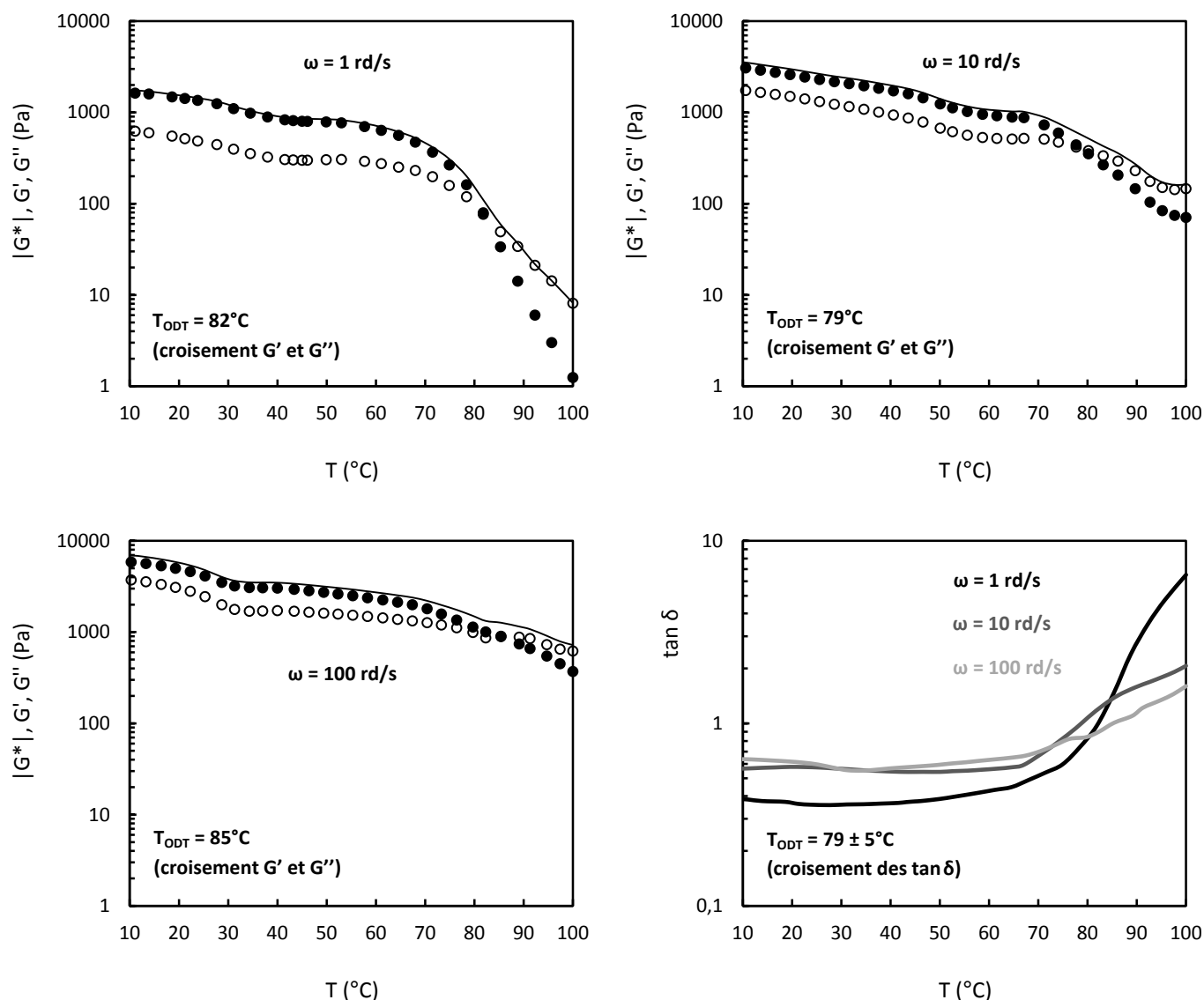
On s'intéresse à présent à l'influence de différents paramètres sur le comportement rhéologique en température de systèmes réactifs UPR +  $A^{21}(\text{MD}_{31})_2$ <sup>11</sup>. L'influence de la concentration en BCP ainsi que l'influence de la présence et de la concentration en tensioactif (agent mouillant et dispersant des charges) sont examinées. Deux méthodes de détermination de la  $T_{\text{ODT}}$  sont comparées dans un premier temps.

La  $T_{\text{ODT}}$  des systèmes réactifs additivés de BCP est déterminée dans cette étude par le croisement des modules  $G'$  et  $G''$  au cours d'une rampe en température à  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  et  $1 \text{ rd/s}$ . Cette méthode est comparée à celle du croisement des courbes  $\tan \delta = f(T)$  à différentes fréquences dans le cas du système réactif UPR + 20%  $A^{21}(\text{MD}_{31})_2$ <sup>11</sup> (Figure VII.7).

L'augmentation de la fréquence de  $1$  à  $100 \text{ rd/s}$  entraîne logiquement une augmentation des modules  $G'$  et  $G''$ . La température au croisement des modules n'est en revanche pas significativement modifiée, cette  $T_{\text{ODT}}$  oscillant autour de  $82 \pm 3^\circ\text{C}$ .

Les courbes  $\tan \delta = f(T)$  aux trois fréquences étudiées ( $1 \text{ rd/s}$ ,  $10 \text{ rd/s}$ , et  $100 \text{ rd/s}$ ) ne peuvent se croiser mathématiquement en un seul et même point. Les trois points d'intersection observés permettent cependant de définir une  $T_{\text{ODT}}$  moyenne de  $79 \pm 5^\circ\text{C}$ .

La méthode relativement simple de détermination de la  $T_{\text{ODT}}$  via le croisement de  $G'$  et  $G''$  à une fréquence donnée fournit donc un résultat proche de celui de la méthode des  $\tan \delta$ .



**Figure VII.7.** Evolution avec la température des modules  $G'$  (●),  $G''$  (○) et  $|G^*|$  (—) ainsi que du facteur de perte  $\tan \delta$  du système réactif UPR + 20%  $A^{21}(MD_{31})_2$  aux fréquences de 1 rd/s, 10 rd/s et 100 rd/s (3°C/min).

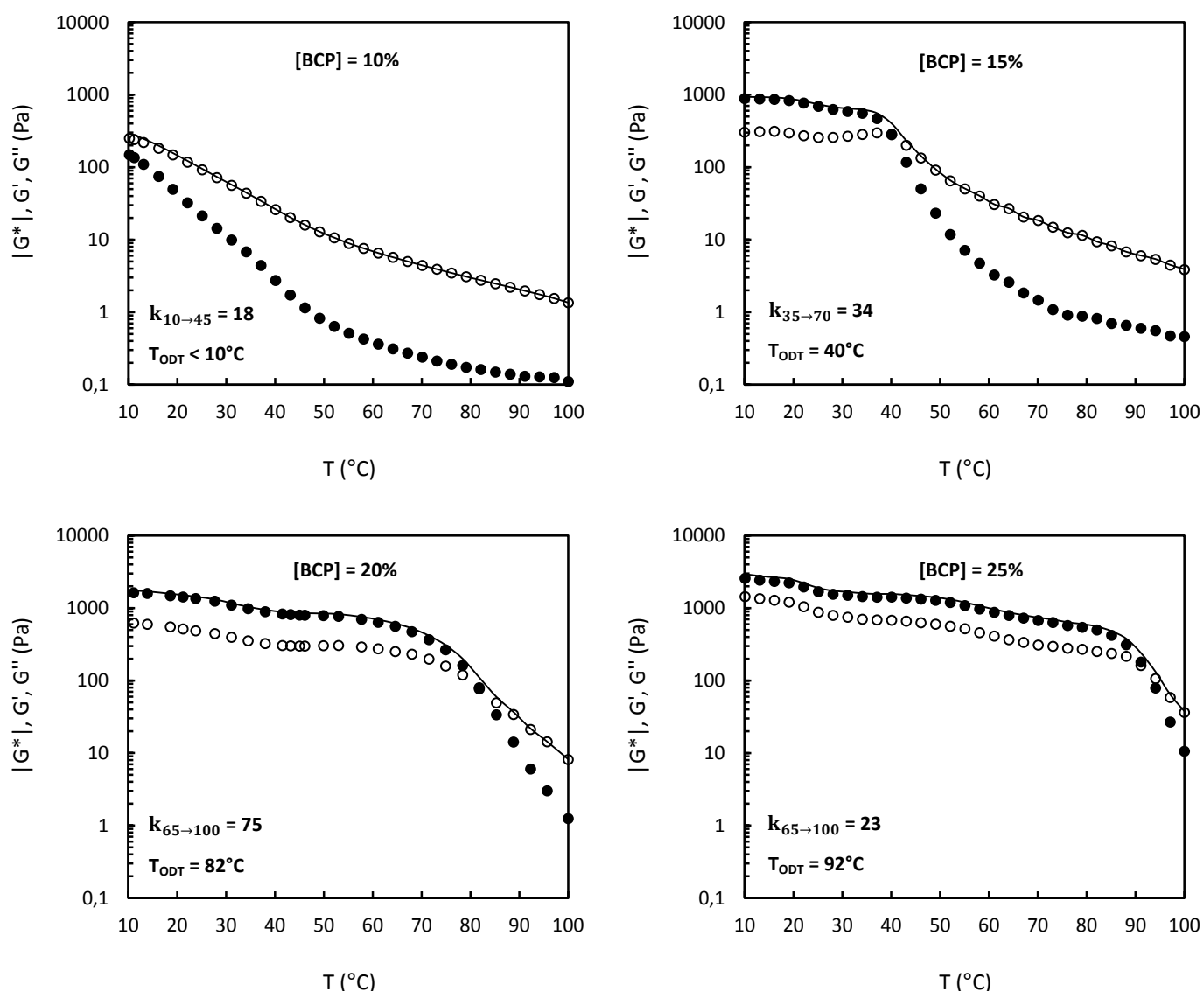
#### ❖ Influence de la concentration en BCP sur le comportement rhéologique en température de systèmes réactifs UPR + BCP

L'influence de la concentration en BCP est étudiée en **Figure VII.8** avec des systèmes réactifs contenant 10%, 15%, 20% et 25% de  $A^{21}(MD_{31})_2$ .

Les modules  $G'$  et  $G''$  ainsi que la  $T_{ODT}$  du mélange UPR + BCP augmentent avec la concentration en BCP. La  $T_{ODT}$  du système réactif semble ainsi facilement ajustable de 0°C à 100°C en jouant sur la concentration en BCP aux taux considérés. La  $T_{ODT}$  du mélange pourrait augmenter avec la concentration en BCP jusqu'à atteindre la  $T_{ODT}$  du BCP  $A^{21}(MD_{31})_2$  n'a pas été mesurée mais elle est forcément bien supérieure à la  $T_g$  de ses blocs statistiques qui est de 87°C]. La transition ordre-désordre devient par ailleurs de plus en plus abrupte lorsque la concentration en

BCP augmente, ce qui est vérifié par l'augmentation du coefficient  $k$ . La valeur de ce coefficient diminue cependant de 20% à 25% de BCP, la majeure partie de la transition du mélange UPR + 25%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  n'étant pas prise en compte en raison de sa  $T_{ODT}$  trop élevée (92°C).

On rappelle que la brusque chute de module avec la température et le croisement de  $G'$  et  $G''$  indiquent la déstructuration d'un réseau de micelles. Or, cette transition ordre-désordre est observée à chaque concentration en BCP étudiée (à 10% de BCP, le croisement de  $G'$  et  $G''$  est extrapolé à une température inférieure à 10°C). La **concentration critique de gélification (CGC)**, concentration à partir de laquelle les micelles du mélange réactif UPR + x%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  s'organisent en réseau, est donc **inférieure à 10% de BCP**. Le gonflement des cœurs micellaires PBA par le styrène pourrait avoir engendré une diminution de la CGC, ainsi qu'une augmentation du module du système réactif nanostructuré.



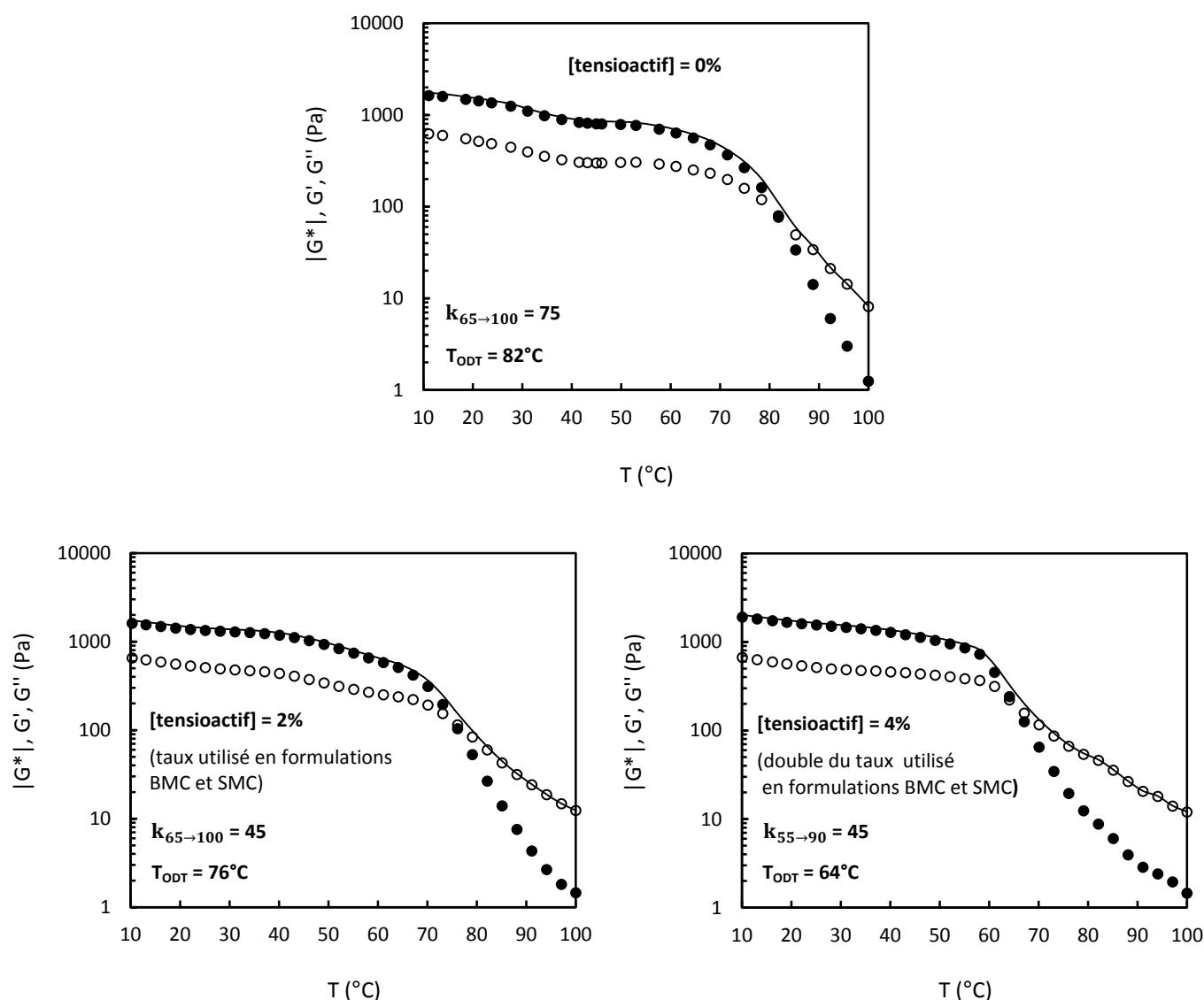
**Figure VII.8.** Influence de la concentration en BCP sur l'évolution avec la température des modules  $G'$  (●),  $G''$  (○) et  $|G^*|$  (—) de systèmes réactifs UPR + x%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  (3°C/min, 1rd/s,  $|G^*| = |\eta^*|$ ).



### ❖ Influence de la présence et de la concentration en tensioactif sur le comportement rhéologique en température des systèmes réactifs UPR + BCP

L'influence de la présence et de la concentration en tensioactif (agent mouillant et dispersant des charges) sur le comportement rhéologique en température du système réactif UPR + 20%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  est étudiée en **Figure VII.9**.

Le taux de BCP (20%) et le taux de tensioactif (0%, 2% ou 4%) sont indiqués en % de mélange UPR + BCP. La dilution du BCP et de la résine UP par le tensioactif liquide à température ambiante est relativement faible compte tenu des faibles taux de tensioactif considérés. Le taux de tensioactif incorporé dans les formulations BMC et SMC étudiées dans ce travail est de 2%.



**Figure VII.9.** Influence de la concentration en tensioactif (agent mouillant et dispersant des charges) sur l'évolution avec la température des modules  $G'$ (●),  $G''$ (○) et  $|G^*|$ (—) de systèmes réactifs UPR + 20%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  + x% tensioactif (3°C/min, 1rd/s,  $|G^*| = |\eta^*|$ ).

La présence du tensioactif n'affecte pas significativement le module du réseau de micelles (module du plateau à  $T < T_{ODT}$ ).

La présence ainsi que l'augmentation de la concentration en tensioactif entraîne en revanche une diminution de la  $T_{ODT}$  du mélange UPR + BCP. Ainsi, l'incorporation de 2% et de 4% de tensioactif dans le mélange UPR + 20%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  entraîne respectivement une diminution de la  $T_{ODT}$  de 6°C (82°C à 76°C) et de 18°C (82°C à 64°C). Dans le cas des formulations BMC et SMC étudiées, le tensioactif a donc relativement peu d'influence sur la  $T_{ODT}$  du système réactif, cette dernière ne diminuant que de 6°C avec les 2% de tensioactif incorporé. Cependant l'incorporation du tensioactif entraîne également une diminution du coefficient  $k$  (transition ordre-désordre plus étalée). Ces observations (diminution de la  $T_{ODT}$  et étalement de la transition en présence du tensioactif) semblent indiquer une certaine interaction du tensioactif avec les micelles de BCP, conduisant à une augmentation de la miscibilité du bloc PBA dans la résine.

Il est toutefois intéressant de constater qu'une augmentation du taux de tensioactif de 2% à 4% permet d'abaisser la  $T_{ODT}$  de 12°C sans conduire à une diminution du coefficient  $k$ . Aux concentrations supérieures à 2% de tensioactif, il semble donc possible de moduler la  $T_{ODT}$  du système réactif en faisant varier la concentration de cet additif sans pour autant affecter la chute de viscosité.

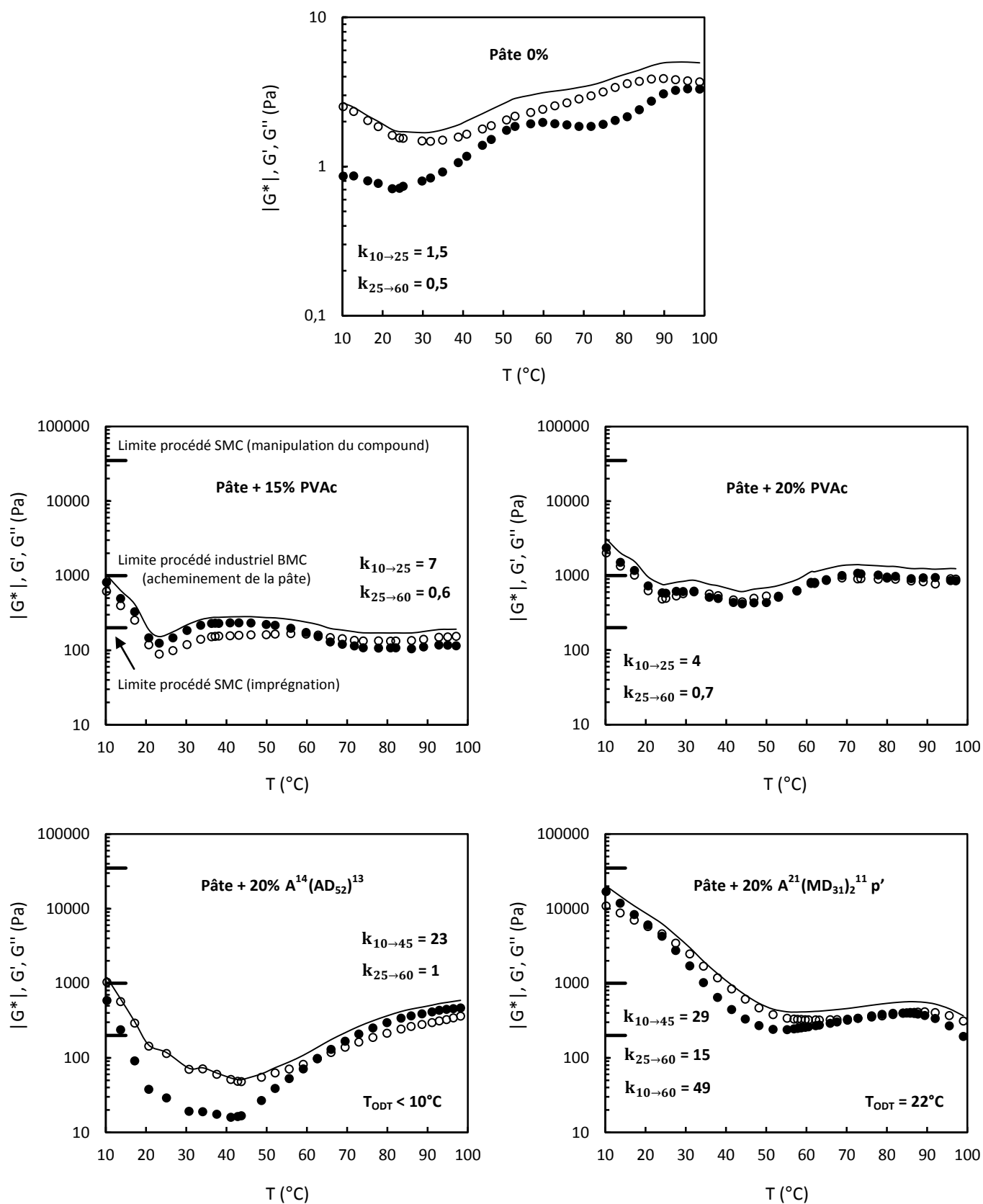
### VII.3.3. Comportement rhéologique des pâtes avec la température

L'aptitude au mûrissement par refroidissement des systèmes réactifs chargés est à présent examinée. Ces pâtes contiennent en plus de leur phase continue UPR + add., 43% vol. de charges carbonate de calcium (d'environ 3  $\mu m$  de diamètre moyen), environ 1% de tensioactif (agent mouillant et dispersant des charges), et environ 1% de démoulant pulvérulent stéarate de calcium. L'influence du type d'additif sur le comportement rhéologique en température des pâtes est tout d'abord étudiée, avant de s'intéresser à l'influence de différents paramètres sur le comportement rhéologique en température des pâtes additivées de BCP.

#### a) Influence du type d'additif sur le comportement rhéologique des pâtes

Le comportement rhéologique en température de la pâte non additivée et de pâtes additivées de PVAc, de  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  et de  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  est présenté en **Figure VII.10**.

L'incorporation des charges  $CaCO_3$  dans les systèmes réactifs UPR + add. a tendance à rapprocher les modules  $G'$  et  $G''$ , quel que soit le type d'additif et sur toute la plage de température étudiée. La présence des charges a également engendré une forte diminution de la  $T_{ODT}$  des systèmes réactifs additivés de BCP, la  $T_{ODT}$  des pâtes + 20% BCP étant inférieure à 25°C (contre 70°C à 80°C en absence de charges). Ces différentes observations peuvent être expliquées par les interactions des charges entre elles ainsi que par l'influence des charges sur la nanostructuration. Dans le cas de la pâte non additivée,  $G'$  est inférieur à  $G''$  de 10°C à 100°C. En présence de PVAc,  $G'$  devient supérieur à  $G''$  sur certaines plages de température et notamment à 25°C. Dans le cas des pâtes additivées de BCP,  $G' > G''$  à  $T < T_{ODT}$  et  $G' < G''$  à  $T_{ODT} < T < 60-70^\circ C$ . Les interactions entre les charges semblent plus faibles en présence d'un additif BCP ( $G'$  est nettement inférieur à  $G''$  entre la  $T_{ODT}$  et 60-70°C), ce qui permet d'identifier facilement la  $T_{ODT}$ .



**Figure VII.10.** Evolution avec la température des modules  $G'$  (●),  $G''$  (○) et  $|G^*|$  (—) de la pâte sans additif (pâte 0%), de pâtes conventionnelles additivées de PVAc et de pâtes additivées de BCP (3°C/min, 1rd/s,  $|G^*| = |\eta^*|$ ).

Dans le cas de la pâte non additivée et des pâtes + PVAc (dont la phase continue est à l'état miscible quelle que soit la température), le module diminue jusqu'à 25°C (température de préparation et de stockage des pâtes), puis augmente ou se stabilise jusqu'à 100°C. Ce phénomène est attribué d'une part à la désagglomération d'éventuels amas de charges, et d'autre part à l'action d'oxydes métalliques présents à l'état de traces dans le carbonate de calcium broyé qui réagissent comme l'oxyde de magnésium. Dans le cas des pâtes additivées de BCP, cette augmentation de la viscosité n'apparaît qu'après la déstructuration du réseau de micelles vers 45-55°C.

Au niveau du mûrissement, aucune des pâtes étudiées ne permet la manipulation d'un compound SMC à 25°C sans incorporation de MgO. La pâte + 20%  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  permet la mise en œuvre d'un compound SMC à température ambiante, comme la pâte conventionnelle additivée de 15% de PVAc. La pâte + 20%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  p' peut être utilisée en procédé industriel BMC chauffé à plus de 40°C mais elle ne convient pas en procédé SMC (cette pâte peut être acheminée par écoulement à plus de 40°C mais elle ne peut donner lieu à une imprégnation satisfaisante des fibres de verre en procédé SMC).

En ce qui concerne les pâtes additivées de BCP, non seulement la  $T_{ODT}$  a été déplacée vers les basses températures avec l'incorporation des charges, mais la transition ordre-désordre semble également plus étalée. Tous les coefficients  $k$  indiqués, et notamment les coefficients  $k_{25 \rightarrow 60}$  les plus pertinents, sont bien inférieurs à la valeur minimale de 175 permettant le mûrissement d'un compound SMC. La pâte + 20%  $A^{14}(AD_{52})^{13}$ , dont la phase continue seule (UPR + 20% BCP) semblait très prometteuse, possède un coefficient  $k_{25 \rightarrow 60}$  extrêmement faible en raison de sa  $T_{ODT}$  inférieure à 10°C (la majeure partie de la transition n'est pas prise en compte). La pente de la chute de viscosité entre 10°C et 20°C semble cependant relativement importante, et il pourrait être intéressant à titre de perspective d'apporter des modifications à cette formulation afin de déplacer sa transition ordre-désordre vers les hautes températures à une  $T_{ODT}$  d'environ 40-45°C.

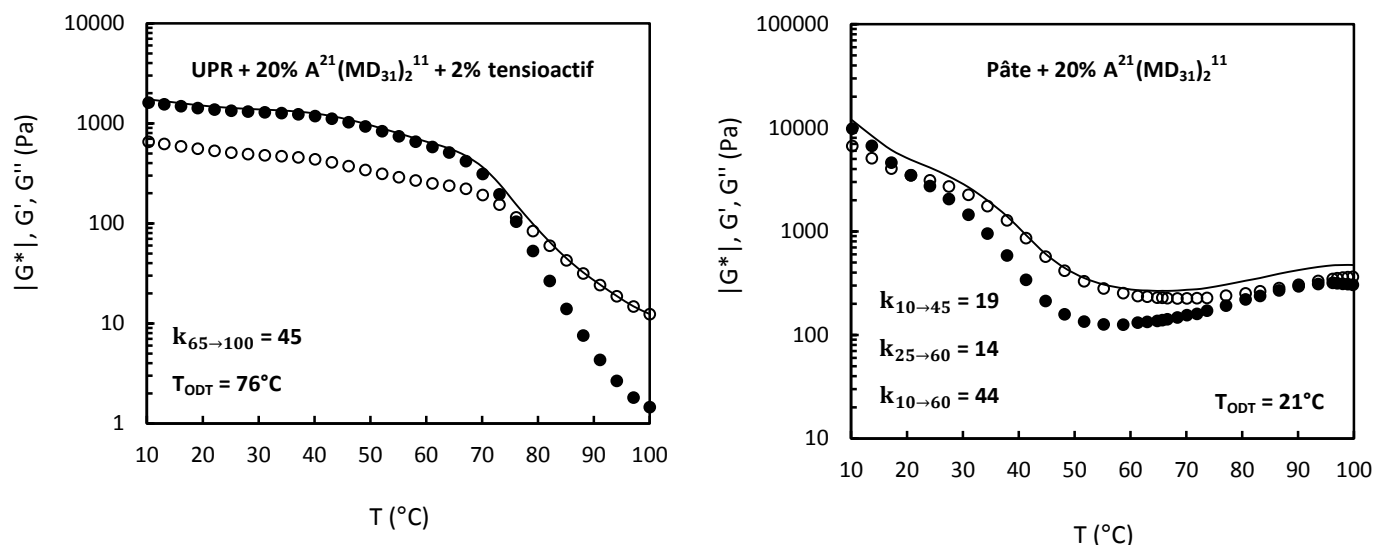
### **b) Influence de différents paramètres sur le comportement rhéologique des pâtes + BCP**

On s'intéresse à présent à l'influence de différents paramètres sur le comportement rhéologique en température de pâtes additivées de  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$ . L'influence de la présence des charges, de la méthode d'incorporation du BCP, de la concentration en BCP et pour finir du taux de styrène de la résine UP est examinée.

#### **❖ Influence de la présence des charges sur le comportement rhéologique en température des systèmes réactifs additivés de BCP**

L'influence de la présence des charges  $CaCO_3$  sur l'évolution avec la température des propriétés rhéologiques d'un système réactif contenant 20% de  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  est présentée en **Figure VII.11**.

Le système réactif UPR + 20%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  + 2% tensioactif est comparé à la pâte + 20%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$ . Les charges et le démoulant sont les seuls composés incorporés dans le mélange organique pour obtenir cette pâte. L'influence du démoulant est cependant négligée en raison de la faible quantité de cet additif insoluble pulvérulent.



**Figure VII.11.** Influence de la présence des charges sur l'évolution avec la température des modules  $G'$  (●),  $G''$  (○) et  $|G^*|$  (—) d'un système réactif contenant 20% de  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  ( $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $1\text{rd}/\text{s}$ ,  $|G^*| = |\eta^*|$ ).

L'incorporation des 43% vol. de charges  $\text{CaCO}_3$  engendre une forte diminution de la  $T_{\text{ODT}}$  du système réactif qui passe de  $76^\circ\text{C}$  à  $21^\circ\text{C}$ . L'impact des charges dans la diminution de la  $T_{\text{ODT}}$  du mélange UPR + 20%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  est donc beaucoup plus important que celui du tensioactif, les charges entraînant une diminution de la  $T_{\text{ODT}}$  de  $55^\circ\text{C}$  contre seulement  $6^\circ\text{C}$  pour le tensioactif (voir **Figure VII.9**). Les charges engendrent comme le tensioactif un étirement de la transition ordre-désordre avec 20% de  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  (diminution du coefficient  $k$  sur une plage de température de  $35^\circ\text{C}$ ).

La diminution de la  $T_{\text{ODT}}$  du système réactif lors de l'incorporation des charges est attribuée aux **interactions de van der Waals entre les charges et la phase UPR + BCP**, en raison de la polarité importante des particules de carbonate de calcium (cristal ionique). Ces interactions ont pour conséquence d'augmenter la miscibilité du bloc PBA dans la résine. L'interaction des charges avec la phase UPR + BCP devrait être plus importante au voisinage de ces dernières, mais compte tenu de l'influence conséquente des charges sur le comportement rhéologique du système réactif, ces interactions semblent encore significatives au cœur de la phase UPR + BCP. Les clichés TEM d'une matrice chargée et de composites BMC contenant 10% de BCP montrent que même après polymérisation de la résine le voisinage des charges et certaines zones au cœur de la matrice présentent encore une absence de structuration (voir **Annexe 2**). La  $T_{\text{ODT}}$  d'une pâte + 10% BCP serait donc trop faible pour permettre une séparation de phase homogène du bloc PBA avant le point de gel au cours d'une polymérisation à  $90^\circ\text{C}$  (matrice chargée) ou  $160^\circ\text{C}$  (composites BMC).

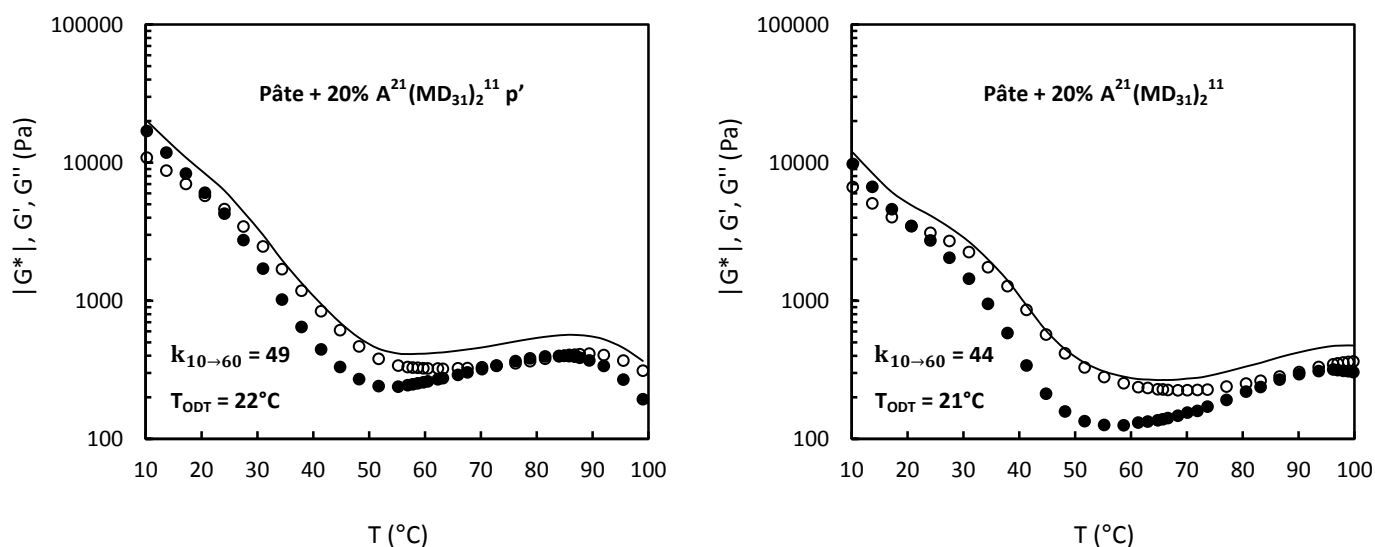
#### ❖ Influence de la méthode d'incorporation du BCP sur le comportement rhéologique en température des pâtes additivées de BCP

L'influence de la méthode d'incorporation du BCP sur le comportement rhéologique en température d'une pâte contenant 20% de  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  est à présent étudiée (**Figure VII.12**).

Dans le cas de la pâte + 20%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  p', le BCP est incorporé en masse sous forme de poudre après les charges dans le disperseur, alors que dans le cas de la pâte + 20%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$ , il est incorporé en solution dans le styrène avant les charges dans le disperseur (à l'aide d'une solution BCP/St concentrée à 40% de BCP). Dans ce dernier cas, le BCP est déjà dissous et bien homogénéisé à la résine avant la dispersion des charges, la pâte est donc supposée homogène en BCP. Dans le cas où le BCP est incorporé en poudre après les charges, le BCP semble totalement dissous visuellement avec le procédé de mélange utilisé. L'homogénéité en BCP de la pâte + 20%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  p' peut cependant être étudiée plus rigoureusement par l'évolution de ses propriétés rhéologiques avec la température, en prenant la pâte + 20%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  supposée homogène comme référence.

Les profils rhéologiques des deux pâtes étudiées sont très proches (**Figure VII.12**). Les modules  $G'$  et  $G''$  de la pâte + 20%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  p' sont cependant supérieurs en raison de la plus importante quantité de styrène évaporée au cours du mélange. L'incorporation d'un BCP à l'état pur nécessite en effet une durée de mélange plus élevée afin de dissoudre convenablement la poudre de BCP, la température de la pâte augmentant de 25°C à environ 60°C par dissipation visqueuse.

La pâte + 20%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  p' est donc considérée comme homogène en BCP, ainsi que par extension toutes les pâtes + BCP préparées par dissolution d'un BCP sous forme de poudre ou de granulés dans la pâte (résultat en accord avec la morphologie des composites BMC discutée en partie VI.2.8.b).



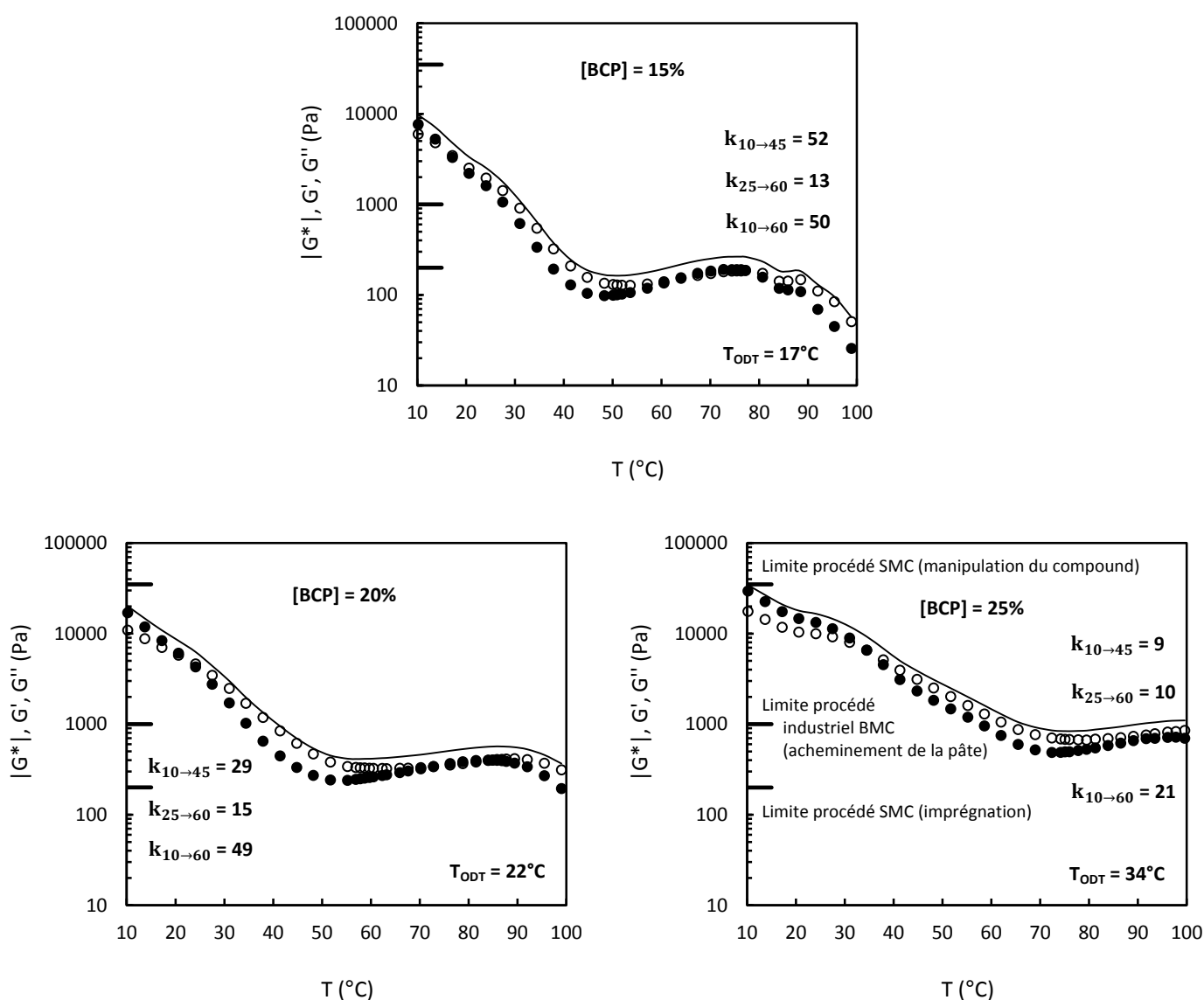
**Figure VII.12.** Evolution avec la température des modules  $G'$ (●),  $G''$ (○) et  $|G^*|$ (—) d'une pâte contenant 20% de  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  en fonction de la méthode d'incorporation du BCP (3°C/min, 1rd/s,  $|G^*| = |\eta^*|$ ). BCP incorporé en masse sous forme de poudre après les charges dans le disperseur (p') ou en solution dans le styrène (BCP/St 40%) avant les charges dans le disperseur.

#### ❖ Influence de la concentration en BCP sur le comportement rhéologique en température de pâtes additives de BCP

L'influence de la concentration en BCP est étudiée en **Figure VII.13** avec des pâtes contenant 15%, 20% et 25% de  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$ .

Comme en système UPR + BCP, la  $T_{ODT}$  de la pâte augmente lorsque la concentration en BCP augmente. L'augmentation de la  $T_{ODT}$  de la pâte formulée est cependant moins importante que celle de la phase UPR + BCP seule (de 15% à 25% de BCP, la  $T_{ODT}$  de la pâte passe de 17°C à 34°C, contre 40°C à 92°C en système UPR + BCP). A chaque concentration en BCP, la transition ordre-désordre a lieu à plus basse température en présence des charges et du tensioactif.

En système formulé, la pente de la chute de viscosité diminue lorsque la concentration en BCP augmente, ce qui est précisément l'inverse de qui a été observé en système UPR + BCP. Ainsi, à partir de 20% de  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  la présence des charges et du tensioactif entraîne un étirement de la transition ordre-désordre, alors qu'aux concentrations en BCP inférieures la formulation peut accentuer la chute de viscosité, ce qui est le cas avec 15% de  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$ .



**Figure VII.13.** Influence de la concentration en BCP sur l'évolution avec la température des modules  $G'$  (●),  $G''$  (○) et  $|G^*|$  (—) de pâtes + x%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  p' (3°C/min, 1rd/s,  $|G^*|=|\eta^*|$ ).

Aucun des coefficients  $k$  présentés ne s'approche de la valeur minimale de 175 nécessaire pour le mûrissement d'un compound SMC. Seule la pâte contenant 15% de BCP permet d'imprégner convenablement les fibres de verre (à 50°C), et seule la pâte contenant 25% de BCP s'approche de la viscosité minimale permettant la manipulation du compound à température ambiante. La  $T_{ODT}$  de la pâte + 25%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11} p'$  étant par ailleurs supérieure à 25°C ( $G' > G''$  à 25°C), cette pâte est sélectionnée pour la mise en œuvre d'un compound SMC mûri par refroidissement, le procédé d'imprégnation devant cependant être amélioré en raison de la viscosité importante de cette pâte à 60°C.

#### ❖ Influence du taux de styrène de la résine UP sur le comportement rhéologique en température des pâtes additivées de BCP

Dans le cas d'une pâte contenant 20% de  $A^{21}(MD_{31})_2^{11} (p')$ , une diminution du taux de styrène de la résine UP de 60% à 50% entraîne une augmentation de la  $T_{ODT}$  de 22°C à 59°C. Mais le coefficient  $k_{10 \rightarrow 45}$  de la pâte + 20%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11} p'$  est de 29, alors que le coefficient  $k_{35 \rightarrow 70}$  de la pâte (50/50) + 20%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11} p'$  est seulement égal à 8.

Il est donc possible de jouer sur le taux de styrène pour moduler la  $T_{ODT}$  de la pâte. Diminuer le taux de styrène peut être intéressant dans le cas de pâtes contenant un faible taux de BCP (10-15% par exemple) présentant par conséquent une faible  $T_{ODT}$ , afin de rehausser cette dernière à une valeur intéressante pour le mûrissement de 40-45°C. Cependant, une diminution du taux de styrène semble conduire à une chute de module moins brutale avec la température. Augmenter le taux de styrène de la résine au-delà de 60% pourrait donc peut-être permettre d'accentuer la chute de module (mais la  $T_{ODT}$  de la pâte serait a priori encore plus faible).

#### VII.3.4. Réalisation d'un composite SMC mûri par la nanostructuration d'un BCP

Un compound SMC + 25%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11} p'$  a été réalisé à l'échelle pilote. Le procédé SMC conventionnel décrit en partie IV.7.2 a été légèrement modifié. La distance d'interpénétration des lignes de calandrage et la tension du tapis ont été augmentées afin d'améliorer l'imprégnation des fibres de verre (voir partie IV.8.2). La pâte est versée à 60°C dans le réservoir des racles (contrairement à un procédé SMC conventionnel où cette dernière est versée à température ambiante) dans le but de mettre en œuvre un compound SMC imprégné à chaud et mûri par la nanostructuration du BCP au cours du refroidissement de la pâte de 60°C à 25°C.

La pâte + 25%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11} p'$  a été sélectionnée pour la réalisation de ce compound car il s'agit de la pâte additivée de BCP la plus visqueuse à 25°C parmi les pâtes étudiées, même si sa viscosité à température ambiante est peut-être encore insuffisante pour permettre une manipulation automatisée du compound ( $|\eta^*| \approx 15\,000 \text{ Pa.s}$  à 25°C et 1 rd/s, au lieu de 35 000 Pa.s). La  $T_{ODT}$  de cette pâte est de plus supérieure à 25°C, d'où un comportement élastique prédominant à température ambiante ( $T_{ODT} = 34^\circ\text{C}$ ). Sa viscosité à 60°C est cependant bien trop élevée pour permettre une bonne imprégnation des fibres de verres à cette température ( $|\eta^*| \approx 1500 \text{ Pa.s}$  à 60°C et 1 rd/s, au lieu de 200 Pa.s). Une amélioration de l'imprégnation du compound mis en œuvre a donc été étudiée.



### ❖ Mise en œuvre du compound SMC mûri par la nanostructuration ( $25^{\circ}\text{C} < T < 60^{\circ}\text{C}$ )

La pâte + 25%  $\text{A}^{21}(\text{MD}_{31})_2^{11}$  p' est versée à  $60^{\circ}\text{C}$  dans le réservoir des racles. Cette température est atteinte par dissipation visqueuse au cours de la dissolution de la poudre de BCP dans la pâte sous agitation à température ambiante. Le procédé de mise en œuvre SMC de la société MCR n'étant pas chauffant, la pâte refroidit assez rapidement au contact du réservoir, de la racle, puis de la table (éléments métalliques) et des fibres de verre à température ambiante. Il est cependant possible de former environ 2 mètres de film de pâte homogène dans chacune des deux racles. Le film de pâte présente par la suite de larges zones circulaires sans matière, en raison de la viscosité trop importante de la pâte refroidie qui passe sous la racle. Les deux premiers mètres de compound SMC calandrés sont récupérés. Le calandrage a certainement été effectué avec une pâte à température ambiante en raison de son refroidissement important au cours du procédé, le compound étant en tout cas à température ambiante en sortie de calandres. Mais cette pâte additivée de 25% de BCP est de toute manière trop visqueuse à  $60^{\circ}\text{C}$  pour permettre une bonne imprégnation des fibres de verre par calandrage. Les deux premiers mètres de compound SMC récupérés présentent de chaque côté un film de pâte de qualité, mais l'imprégnation des fibres de verre est en revanche certainement extrêmement faible.

### ❖ Caractérisation du compound SMC mûri par la nanostructuration (tenue mécanique, aptitude au défilage, tack et évaluation de l'imprégnation des fibres de verre à température ambiante)

La tenue mécanique du compound SMC réalisé est assez faible, certainement en raison de la mauvaise imprégnation des fibres de verre (un compound SMC conventionnel imprégné par une pâte fluide non mûrie semble présenter une meilleure tenue mécanique). Un tel compound ne peut pas être manipulé par le système automatisé de la société Inoplast lors du moulage industriel du composite.

Le compound n'est pas défilable. L'opération de défilage se traduit par une rupture au niveau de la couche de fibres de verre qui sont extrêmement mal imprégnées (faible résistance à la rupture du compound). La quasi-totalité du film de pâte n'a même pas pénétré la couche de fibres de verre. La pâte dépourvue de fibres est assez collante, ce qui contribue à empêcher le défilage du compound (un compound SMC conventionnel imprégné par une pâte fluide non mûrie est beaucoup moins collant en raison de l'augmentation du module de la surface du compound via l'imprégnation des fibres).

### ❖ Amélioration de l'imprégnation du compound SMC mûri par la nanostructuration

Il est impératif d'améliorer l'imprégnation de ce compound qui n'est même pas défilable. Deux techniques différentes sont étudiées à partir de ce compound SMC mal imprégné.

Le calandrage du compound a été réalisé avec une pâte a priori à  $25^{\circ}\text{C}$  en raison de son refroidissement depuis les racles (la pâte a été introduite à  $60^{\circ}\text{C}$  dans un pilote SMC à température ambiante). Un calandrage à chaud est donc testé dans un premier temps. Le compound précédemment réalisé est placé 20 minutes à  $60^{\circ}\text{C}$  dans une étuve. Le compound chaud est ensuite passé directement sous le système de calandrage. Le compound en ressort quelques secondes plus tard à température ambiante, le compound étant cependant bien à  $60^{\circ}\text{C}$  au niveau des premières calandres.

La fluidité de la pâte à 60°C est suffisante pour lui permettre de pénétrer la couche de fibres de verre au cours du calandrage. Le compound obtenu possède ainsi une meilleure tenue mécanique (un peu trop faible cependant pour permettre une manipulation automatisée) et peut être défilé convenablement. De légères pertes de pâte sont néanmoins présentes sur le film plastique, le tack du compound étant encore un peu élevé. L'imprégnation est encore trop faible pour permettre le moulage d'un composite de qualité, certaines fibres de verre présentant de larges zones non imprégnées. Ce résultat était cependant prévisible en raison de la viscosité trop importante à 60°C de la pâte considérée.

Un autre procédé d'imprégnation a donc été étudié. Le compound SMC est pressé à 60°C et 190 bar pendant 3 minutes à l'aide d'une presse Reaktometer.

Comme dans le cas du calandrage à chaud, la pâte a pu pénétrer la couche de fibres de verre et le compound est défilable avec quelques pertes de pâte sur le film plastique. Le tack du compound est encore trop important pour éviter les pertes de pâte lors du défilage et sa tenue mécanique semble un peu trop faible pour permettre une manipulation automatisée. L'imprégnation des fibres de verre sous presse à 60°C est un peu meilleure que celle obtenue avec le calandrage à cette même température, mais elle est encore trop faible pour permettre le moulage d'un composite de qualité.

#### ❖ Qualité d'aspect du composite SMC nanostructuré

Le compound SMC pressé, encore mal imprégné, est tout de même moulé sous forme de plaques de grandes dimensions afin de caractériser sa qualité d'aspect. La qualité d'aspect du composite nanostructuré **SMC + 25% A<sup>21</sup> (MD<sub>31</sub>)<sub>2</sub><sup>11</sup> p'** obtenu est relativement mauvaise, de type **LS** (low shrink), alors que la qualité d'aspect du composite conventionnel SMC + 15% PVAc + 3 pcr MK25 est excellente, de type classe A.

## VII.4. Conclusion

Le mûrissement conventionnel d'une pâte additivée de PVAc par l'oxyde de magnésium à 25°C conduit à une augmentation de la viscosité d'environ 4 décades en 3 jours. La viscosité de la pâte évolue beaucoup moins par la suite, mais sans se stabiliser réellement (pseudo-palier).

Un compound conventionnel SMC + 15% PVAc + 3 pcr MK25, relativement bien imprégné, a été mis en œuvre à température ambiante. Après 3 heures de mûrissement, ce compound peut être défilé sans aucune perte de pâte, ne colle pas, et présente une tenue mécanique suffisante pour être manipulé par un système automatisé. Il est cependant nécessaire de stocker ce compound SMC conventionnel pendant 3 jours avant de le mouler en raison de l'évolution trop importante du module de la pâte avant le pseudo-palier (un moulage avant le pseudo-palier nécessiterait une modification constante des réglages de la presse). Ce compound conventionnel conduit après moulage à un composite SMC d'excellente qualité d'aspect, de type classe A.

Le mûrissement d'un compound SMC par nanostructuration de la résine UP via la dissolution progressive d'un BCP sous forme de poudre (particules de 300 µm) ou de granulés à température ambiante dans la pâte (sans agitation), pose des problèmes au niveau de la mise en œuvre du compound et de son homogénéité après mûrissement. Un taux de 30% en BCP a été considéré, une

pâte contenant 20% de BCP étant encore bien trop fluide après dissolution de ce dernier pour permettre la manipulation du compound.

La poudre de BCP gonfle très rapidement lors de son incorporation dans la pâte (diffusion de la résine dans les particules de BCP), ce qui conduit presque instantanément à une forte augmentation de la viscosité par coalescence des particules gonflées de résine (formation d'un gel). Une telle pâte est alors bien trop visqueuse pour permettre la mise en œuvre d'un compound SMC à température ambiante (acheminement de la pâte, formation des films de pâte et imprégnation des fibres de verre).

L'incorporation de granulés, environ 10 fois plus gros que les particules de 300  $\mu\text{m}$ , permet de ralentir la cinétique de dissolution et de gonflement du BCP, et de disposer ainsi d'une pâte encore bien fluide juste après l'incorporation de ce dernier. Cependant, la taille des granulés devrait être réduite pour permettre la mise en œuvre d'un compound SMC, car ces particules doivent pouvoir passer sous les racles lors de la formation des films de pâte (des particules inférieures à 1 mm devraient être utilisées).

La dissolution du BCP dans la pâte sans agitation se traduit par une diffusion du BCP dans la résine, ainsi que par une diffusion de la résine dans le BCP qui se traduit par un gonflement des particules. Cependant, alors que la résine UP gonfle les particules de BCP, les charges ne peuvent pénétrer dans ces domaines de forte viscosité et se concentrent à l'interface pâte / BCP. Ce phénomène se traduit par la formation rapide d'une écorce de charges autour des particules de BCP gonflées de résine, ce qui bloque la dissolution du BCP dans un état métastable. La pâte autour des particules de BCP gonflées apparaît de plus relativement sèche en raison de sa concentration élevée en charges due à son appauvrissement en résine. Il ne semble pas possible de mouler un composite de qualité (en matière de qualité d'aspect et de propriétés mécaniques) à partir d'un système réactif aussi hétérogène en BCP, en résine et en charges.

Afin de remédier aux problèmes de mise en œuvre et d'hétérogénéité rencontrés dans le cas du mûrissement du compound SMC par la dissolution progressive d'un BCP à température ambiante, une autre technique de mûrissement par la nanostructuration a été étudiée : celle du mûrissement par refroidissement d'une pâte homogène en BCP. Le compound SMC doit alors être mis en œuvre à chaud à  $T > T_{\text{ODT}}$ . Une température de mise en œuvre de 60°C est considérée, une température plus importante n'étant pas envisageable en raison de l'évaporation du styrène (risque sanitaire, augmentation de la viscosité de la pâte) et de la réactivité du système (décomposition de l'amorceur TBEC). A 25°C ( $T < T_{\text{ODT}}$ ), la nanostructuration doit engendrer une augmentation suffisante de la viscosité pour rendre le compound manipulable. Ce type de mûrissement étant instantané, une manipulation et un moulage immédiats du compound SMC nanostructuré pourraient alors être envisagés en cas de mûrissement suffisant. Si au cours du mûrissement conventionnel par l'oxyde de magnésium la viscosité de la pâte augmente d'environ 4 décades, une multiplication de la viscosité par un coefficient  $k$  de 175 devrait cependant être suffisante pour permettre une imprégnation efficace des fibres de verre à 60°C et la manipulation du compound SMC nanostructuré par un système automatisé à température ambiante.

Le système réactif UPR + 20% A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> présente une transition ordre-désordre relativement brutale au cours d'une rampe en température, accompagnée d'une chute de module considérable (sur une plage de 35°C) et amplement suffisante pour une application mûrissement ( $k = 250$ ,  $T_{\text{ODT}} = 71^\circ\text{C}$ ). Il faudrait toutefois être capable, via la formulation (charges et tensioactif), d'obtenir une pâte ayant une  $T_{\text{ODT}}$  d'environ 40-45°C et un module supérieur d'environ 2 décades. La transition

ordre-désordre du système UPR + 20%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  est en revanche plus étalée, la chute de module semblant un peu faible pour une application mûrissement. L'augmentation de la concentration en  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  entraîne une forte augmentation de la  $T_{ODT}$  du système UPR + BCP et conduit à une chute de module plus abrupte avec la température (augmentation du coefficient  $k$ ). Le système réactif UPR + 10%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  présentant une transition ordre-désordre ( $T_{ODT} < 10^\circ\text{C}$ ), la concentration critique de gélification (CGC) des systèmes micellaires étudiés est donc inférieure à 10% de BCP. Le gonflement des cœurs PBA par le styrène pourrait avoir engendré une diminution de la CGC, ainsi qu'une augmentation du module du système réactif nanostructuré. L'incorporation du tensioactif (agent mouillant et dispersant des charges) et l'augmentation de sa concentration conduisent à une diminution significative de la  $T_{ODT}$  du système.

Avec l'incorporation des charges, la  $T_{ODT}$  du système réactif est déplacée de manière considérable vers les basses températures. A 20% de  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  dans la résine, alors que l'incorporation du tensioactif entraîne une diminution de la  $T_{ODT}$  de  $6^\circ\text{C}$ , l'incorporation des charges  $\text{CaCO}_3$  conduit à une diminution de la  $T_{ODT}$  de  $55^\circ\text{C}$ . Les charges  $\text{CaCO}_3$ , très polaires, augmentent donc considérablement la miscibilité du bloc PBA dans la résine (par interactions de van der Waals avec la phase UPR + BCP). Ce résultat corrobore l'absence de nanostructuration (état miscible) observée sur certaines zones par microscopie TEM dans les matériaux chargés (au voisinage des charges et même au cœur de la matrice lorsque le taux de BCP est relativement faible). Les charges  $\text{CaCO}_3$  utilisées s'opposent à la fluidification du système réactif par élévation de la température, la viscosité de la pâte sans additif et des pâtes additivées de PVAc augmentant globalement de  $25^\circ\text{C}$  à  $60^\circ\text{C}$ . Cet effet, qui contribue à diminuer l'amplitude de la chute de viscosité de la pâte + BCP avec la température, est attribué au mûrissement de la pâte par des oxydes métalliques présents à l'état de traces dans le carbonate de calcium broyé, ainsi qu'à la désagglomération d'éventuels amas de charges. L'augmentation de la  $T_{ODT}$  de la pâte avec la concentration en  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  est moins importante que celle de la phase UPR + BCP seule [de 15% à 25% de  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$ , la  $T_{ODT}$  de la pâte passe de  $17^\circ\text{C}$  à  $34^\circ\text{C}$ , contre  $40^\circ\text{C}$  à  $92^\circ\text{C}$  en système UPR + BCP]. Par ailleurs, la pente de la chute de module diminue en système chargé lorsque la concentration en BCP augmente, ce qui est précisément l'inverse de qui a été observé en système UPR + BCP. Une diminution du taux de styrène de la résine UP de 60% à 50% entraîne une augmentation considérable de la  $T_{ODT}$  de la pâte [avec 20% de  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$ , la  $T_{ODT}$  augmente de  $22^\circ\text{C}$  à  $59^\circ\text{C}$ ]. Mais cette diminution du taux de styrène conduit en revanche à une chute de module moins abrupte avec la température.

La présence de la formulation (charges et tensioactif) semble conduire à un étirement de la transition ordre-désordre aux concentrations élevées en BCP [au-delà de 20% de  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$ ], mais à une transition plus brutale aux faibles concentrations en BCP [15% de  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$ ]. Cependant, aux faibles concentrations en BCP, la  $T_{ODT}$  de la pâte est bien trop faible pour permettre un effet mûrissement à température ambiante (la  $T_{ODT}$  doit se situer idéalement vers  $40\text{--}45^\circ\text{C}$ ). Avec 20% de  $A^{14}(\text{AD}_{52})^{13}$ , la chute de viscosité de la pâte semble abrupte et importante mais elle intervient à une température beaucoup trop faible ( $T_{ODT} < 10^\circ\text{C}$ ). Une concentration élevée en  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  permet d'obtenir une pâte de viscosité importante à température ambiante ( $T_{ODT} > 25^\circ\text{C}$ ), mais la chute de viscosité avec la température est beaucoup trop faible pour permettre une bonne imprégnation des fibres de verre à  $60^\circ\text{C}$ . La formulation d'une pâte additivée de BCP permettant la mise en œuvre à  $60^\circ\text{C}$  d'un compound SMC et son mûrissement à  $25^\circ\text{C}$  n'a donc pas été trouvée.

Un compound SMC a tout de même été mis en œuvre avec la pâte + 25%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  p'. Cette pâte est presque suffisamment visqueuse à  $25^\circ\text{C}$  pour permettre la manipulation du compound ( $T_{ODT}$  de  $34^\circ\text{C}$ ), mais ne dispose pas d'une chute de viscosité suffisante avec la température pour permettre

une bonne imprégnation des fibres de verre à 60°C ( $k = 10$  au lieu de 175). Le procédé SMC de la société MCR n'étant pas chauffant, la pâte refroidit très vite à température ambiante après avoir été versée à 60°C dans le réservoir des racles. Environ 2 mètres de film de pâte homogène ont néanmoins pu être obtenus avant un refroidissement trop important. L'imprégnation des fibres de verre par la pâte refroidie est en revanche extrêmement faible, la pâte n'ayant même pas pu pénétrer la couche de fibres de verre. Afin d'améliorer l'imprégnation du compound SMC réalisé, ce dernier a été chauffé à 60°C et repassé sous le système de calandrage, ce qui a permis à la pâte de traverser la couche de fibres de verre sans pour autant conduire à une imprégnation satisfaisante. Un procédé d'imprégnation différent a donc été étudié. Le compound a été pressé à 60°C et 190 bar pendant 3 minutes à l'aide d'une presse Reaktometer. Ce procédé a également permis à la pâte de traverser la couche de fibres de verre et a même conduit à une meilleure imprégnation que le calandrage à 60°C, mais l'imprégnation obtenue est toujours insuffisante pour permettre de mouler un composite de qualité. Le composite SMC + 25%  $A^{21}(MD_{31})_2^{11} p'$ , réalisé à partir de ce compound mal imprégné, présente une qualité d'aspect relativement mauvaise, de type LS (low shrink).

# CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES



L'objectif de cette thèse était d'évaluer le potentiel de copolymères à blocs acryliques de type PBA-b-P(BA-co-DMA) et PBA-b-P(MMA-co-DMA) en tant qu'additifs multifonctionnels nanostructurant la matrice polyester insaturé de composites SMC et BMC par auto-assemblage. La ségrégation du bloc PBA et la miscibilité du bloc riche en diméthylacrylamide dans le réseau polyester permettent sa nanostructuration via la formation de micelles à cœur élastomère poly(acrylate de butyle). Les BCP ont été substitués et comparés aux additif anti-retrait conventionnels PVAc et P(MMA-co-S), de manière à étudier l'influence de la nanostructuration sur l'énergie de rupture, la compensation du retrait et la qualité d'aspect (tendu de surface) des composites. Le module d'élasticité a également été considéré, les nanodomaines élastomères ne devant pas engendrer de diminution conséquente de la rigidité des matériaux. Dans un premier temps, le comportement rhéologique de systèmes réactifs organiques et chargés (pâtes) a été étudié avec pour objectif l'incorporation des BCP dans les formulations SMC et BMC en procédés pilotes et industriels. Une étude des matrices UPR + add. [PVAc, P(MMA-co-S) ou BCP] a été réalisée, avant de s'intéresser aux composites chargés par du carbonate de calcium et renforcés par des fibres de verre (des composites BMC ont été étudiés à ce niveau, ces derniers étant plus faciles à mettre en œuvre que les composites SMC). Quelques matrices chargées ont également été examinées afin de dissocier l'influence des charges de celle des fibres de verre. Les propriétés des matériaux ont été corrélées aux différentes morphologies observées par microscopie TEM. La nanostructuration des BCP dans la résine réactive pouvant entraîner par ailleurs une importante augmentation de la viscosité (formation d'un gel), le potentiel de ces additifs en tant qu'agents de mûrissement des compounds SMC a finalement été examiné, le mûrissement conventionnel par l'oxyde de magnésium présentant quelques inconvénients.

#### ❖ Comportement rhéologique des systèmes réactifs additivés de BCP à température ambiante, compatibilité avec les procédés industriels BMC et SMC

Les compounds BMC et SMC étudiés dans ce travail ont été mis en œuvre à l'échelle pilote. L'objectif est cependant de pouvoir produire à l'échelle industrielle des compounds BMC et SMC additivés de BCP. Si à l'échelle pilote, il est possible de prélever manuellement des solutions BCP / styrène très visqueuses, en procédé industriel ces dernières doivent être suffisamment fluides pour être dosées automatiquement. En ce qui concerne la viscosité de la pâte d'imprégnation, la contrainte rhéologique est identique en procédé SMC pilote ou industriel, la pâte devant être très fluide pour imprégner convenablement les fibres de verre. En procédé BMC pilote, la pâte peut en revanche être très visqueuse car elle est prélevée manuellement et le malaxage permet une bonne imprégnation des fibres de verre. En procédé BMC industriel, la pâte doit cependant être relativement fluide pour être acheminée par écoulement jusqu'au malaxeur.

Les BCP de type PBA-b-P(BA-co-DMA) sont des additifs de fortes viscosités à température ambiante. Ils ne sont pas manipulables en masse à cette température mais forment des solutions de faibles viscosités dans le styrène. Une solution à 55% de  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  dans le styrène est ainsi facilement dosable industriellement à température ambiante. Les BCP de type PBA-b-P(MMA-co-DMA), comme le BCP commercial  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$ , sont des additifs solides à température ambiante. Ils peuvent être dosés à l'état pur sous forme de poudre ou de granulés mais leurs solutions dans le styrène sont généralement plus visqueuses. Un BCP de forte viscosité est donc incorporé en solution dans le styrène dans une formulation BMC ou SMC, un BCP solide étant plutôt incorporé en masse.

A l'exception du système réactif UPR + 20%  $A^{14}(AD_{24})^{14}$  qui est macroséparé (le bloc statistique n'est pas suffisamment riche en diméthylacrylamide pour être miscible dans la résine), les systèmes



réactifs UPR + 20% BCP étudiés forment des gels à température ambiante en raison de l'organisation des micelles en réseau à cette température ( $T_{ODT} > 25^{\circ}\text{C}$ ). Un mélange conventionnel UPR + 20% PVAc, où le PVAc est en solution dans la résine, est beaucoup plus fluide à  $25^{\circ}\text{C}$  que ces mélanges nanostructurés. La concentration critique de gélification (CGC) des mélanges UPR + BCP étudiés est inférieure à 10% de BCP, une transition ordre-désordre ayant pu être identifiée rhéologiquement avec 10% de BCP ( $T_{ODT} < 10^{\circ}\text{C}$ ). Le gonflement des cœurs PBA par le styrène pourrait avoir engendré une diminution de la CGC, ainsi qu'une augmentation de la viscosité du système réactif nanostructuré.

La macroséparation de phase du BCP  $A^{14}(AD_{24})^{14}$  dans la résine conduit à une pâte + 20% add. de faible viscosité à température ambiante, les additifs conventionnels PVAc (miscible) et P(MMA-co-S) (non miscible) conduisant également à des pâtes très fluides. La viscosité à  $25^{\circ}\text{C}$  des pâtes additivées de BCP nanostructurants est étroitement liée à leur  $T_{ODT}$ . Les charges et le tensioactif (agent mouillant et dispersant des charges) engendrent une forte diminution de la  $T_{ODT}$  du mélange UPR + BCP. Les gels nanostructurés UPR + 20% BCP deviennent ainsi, une fois formulés, des pâtes à comportement visqueux prédominant à température ambiante. La pâte + 20%  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  présente une  $T_{ODT}$  bien inférieure à  $25^{\circ}\text{C}$ . Le BCP  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  conduisant de plus à des solutions de faibles viscosités, cette pâte est très fluide à  $25^{\circ}\text{C}$  et peut être utilisée en procédés industriels BMC et SMC à température ambiante (elle peut être acheminée par écoulement et devrait imprégner convenablement les fibres de verre en procédé SMC). La  $T_{ODT}$  d'une pâte contenant 20% de  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  étant proche de  $25^{\circ}\text{C}$ , cette dernière est en revanche trop visqueuse pour être utilisée en procédé industriel BMC ou SMC à température ambiante. La diminution de la concentration en BCP se traduisant par une diminution de la  $T_{ODT}$  de la pâte, ainsi que par une diminution de sa viscosité à  $T > T_{ODT}$ , les problèmes de mise en œuvre des compounds BMC et SMC par un BCP de type PBA-b-P(MMA-co-DMA) peuvent être résolus par l'utilisation d'une faible concentration en BCP (environ 10%). De plus, un composite additivé par ce type de BCP présente généralement des propriétés optimales à faible taux de BCP. L'incorporation de 15% ou 20% d'additif thermoplastique est généralement requise pour obtenir une bonne compensation du retrait du composite, mais avec un BCP de type PBA-b-P(MMA-co-DMA) le retrait augmente ou se stabilise au-delà de 10% d'additif. Une technique d'incorporation du BCP qui ne fut pas étudiée dans ce travail pourrait permettre la mise en œuvre industrielle à température ambiante de compounds BMC + BCP très visqueux. Il suffirait d'incorporer le BCP (sous forme de poudre ou de solution dans le styrène) dans la pâte au niveau du malaxeur, avant d'introduire les fibres de verre. Ce procédé d'incorporation du BCP éviterait d'avoir à chauffer la ligne d'acheminement. De plus, le chauffage à  $60^{\circ}\text{C}$  ne permet pas toujours d'obtenir une pâte additivée de BCP suffisamment fluide pour être acheminée.

#### ❖ Matrices nanostructurées (vs. conventionnelles)

La nanostructuration du réseau polyester UPR (40/60) est obtenue avec cinq des six BCP étudiés (nanodomains PBA sphériques de 20 à 50 nm diamètre), le BCP  $A^{14}(AD_{24})^{14}$  ne contenant pas suffisamment de motifs diméthylacrylamide pour éviter la macroséparation de phase. La nanostructuration des matrices UPR + BCP polymérisées à  $90^{\circ}\text{C}$  est cependant relativement mal définie (au point de gel, la séparation de phase du bloc PBA est figée dans un état loin de l'équilibre thermodynamique, les nanodomains PBA apparaissant déformés et l'interface PBA/UPR diffuse). Les additifs conventionnels PVAc et P(MMA-co-S) conduisent à des matrices à morphologie macroséparée respectivement co-continue et discrète.

La compensation du retrait du réseau polyester s'effectue par la formation de nanovides dans les nanodomains PBA des matrices nanostructurées (ces nanovides étant souvent trop petits pour être identifiés sur les clichés TEM) et de microvides dans la phase thermoplastique macroséparée des matrices conventionnelles. La nanostructuration conduit à une moins bonne compensation du retrait que la macroséparation de phase des additifs conventionnels, les fractions volumiques en nanovides étant inférieures aux fractions volumiques en microvides. Le P(MMA-co-S) est le meilleur additif anti-retrait des matrices dans les conditions de cette étude [réseau UPR (40/60), polymérisation à 90°C et à pression atmosphérique], la totalité du retrait du réseau polyester étant compensée à tous les taux de P(MMA-co-S) étudiés (c'est-à-dire à partir de 5% d'additif) par de larges microvides dans les domaines macroséparés. Lorsque la température de polymérisation est relativement faible (90°C), un additif de haute  $T_g$  comme le P(MMA-co-S) peut donc apporter une meilleure compensation du retrait qu'un additif de basse  $T_g$  comme le PVAc. L'expansion thermique de l'additif étant relativement faible, l'effet qui prédomine est sa capacité à former des microvides en réponse au retrait de polymérisation.

Les microvides des matrices conventionnelles macroséparées conduisent à un effondrement de la résistance à la rupture du réseau polyester, ce que permet d'éviter la nanostructuration et ses nanovides. Dans le cas du PVAc, la morphologie nodulaire de la phase continue UPR contribue également à diminuer la résistance à la rupture de la matrice. Ainsi, à partir de 10% en additif, l'énergie de rupture en flexion des matrices nanostructurées est 2 à 30 fois supérieure à celle des matrices conventionnelles. La concentration de contrainte en fond de fissure est en effet plus importante dans le cas d'une microfissure amorcée au niveau d'un microvide plutôt que d'un nanodomaine PBA ou d'un nanovide (le microvide ou le domaine nanométrique doit être pris en compte dans le défaut, ces domaines entraînant comme la fissure une déviation des lignes de force). La nanostructuration permet même dans certains cas un renforcement du réseau polyester : avec 10% de A<sup>14</sup> (AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup>, les énergies de rupture en flexion et en choc augmentent respectivement de 15% et de 53%, une telle augmentation de la résistance au choc d'un réseau UPR n'ayant à notre connaissance jamais été rapportée, que l'agent de renfort soit de type BCP, CSR, particule inorganique, nanotube de carbone ou élastomère liquide. En plus de la cavitation supposée des domaines élastomères PBA qui entraîne en général une augmentation de la déformation plastique du réseau par cisaillement, un bloc miscible de type P(BA-co-DMA) engendre un renforcement conséquent à faible concentration en BCP, ce qui n'est pas le cas d'un bloc de type P(MMA-co-DMA). Le module des matrices nanostructurées est du même ordre de grandeur que celui des matrices conventionnelles, un BCP de type PBA-b-P(MMA-co-DMA) conduisant cependant à des matrices un peu plus rigides qu'un BCP de type PBA-b-P(BA-co-DMA).

La diminution de la température de polymérisation de 90°C à 40°C et la diminution du taux de styrène du réseau polyester de 60% à 50% (augmentation de la température micellaire critique du système réactif) conduisent à des morphologies nanostructurées mieux définies car plus proches de leur état d'équilibre thermodynamique au point de gel. Cependant, l'amélioration de la définition de la nanostructuration via la diminution du taux de styrène conduit à une compensation de retrait similaire et à une diminution de la résistance à la rupture de la matrice.

#### ❖ Composites BMC nanostructurés (vs. conventionnels)

La nanostructuration de la matrice d'un composite BMC moulé par compression à 160°C est également obtenue. La définition de la nanostructuration est cependant encore moins bonne que

celle de la matrice seule polymérisée à 90°C. Cette diminution de la qualité de la nanostructuration pourrait être due à l'augmentation de la température de polymérisation ainsi qu'à la présence des charges et du tensioactif qui entraînent une diminution de la température micellaire critique du système réactif. Une augmentation de la concentration en BCP permet d'améliorer l'homogénéité de la nanostructuration, des zones non structurées étant présentes à 10% et parfois à 20% de BCP (la nanostructuration de la matrice seule est homogène à toute concentration de BCP).

Dans les composites BMC, les charges et les fibres de verres entraînent une cavitation massive de la phase thermoplastique, ce qui permet aux composites additivés de présenter un très faible retrait voire même parfois une expansion (les charges et les fibres de verre s'opposent localement au retrait de la matrice au cours de la polymérisation, ce qui conduit à une contrainte supérieure dans la phase thermoplastique et augmente sa cavitation). La nanostructuration des BCP acryliques étudiés conduit en général à une meilleure compensation du retrait que le P(MMA-co-S), mais à une moins bonne compensation du retrait que le PVAc. Seul un BCP de type PBA-b-P(BA-co-DMA) permet d'obtenir comme le PVAc une expansion du composite, un BCP de type PBA-b-P(MMA-co-DMA) conduisant à un retrait positif. Un bloc miscible dans le réseau polyester de type P(BA-co-DMA) (basse  $T_g$ ) semble donc entraîner une plus grande expansion thermique de la couronne micellaire qu'un bloc de type P(MMA-co-DMA). La compensation du retrait du composite nanostructuré ne dépend donc pas uniquement de la phase PBA ségrégée. Le P(MMA-co-S) qui était le meilleur additif anti-retrait des matrices polymérisées à 90°C, fait partie des moins bons additifs anti-retrait des composites BMC polymérisés à 160°C. L'expansion thermique de l'additif joue un rôle important sur la compensation du retrait au cours d'une polymérisation à 160°C, un additif de basse  $T_g$  comme le PVAc ou le PBA étant alors préférable à un additif de haute  $T_g$  comme le P(MMA-co-S).

Les composites BMC nanostructurés et conventionnels ont généralement des énergies de rupture similaires malgré les différences de résistance à la rupture des matrices seules, en raison de l'amorçage prématuré de fissures à l'interface charges / matrice. Un composite nanostructuré peut tout de même présenter un renforcement significatif par rapport aux composites conventionnels en cas de nombreux nanovides de tailles conséquentes qui améliorent la ténacité du matériau. L'énergie de rupture d'un composite BMC nanostructuré par 20% de  $A^{26}(MD_{42})^{32}$  est ainsi environ deux fois supérieure à celle des composites conventionnels, l'écart-type relatif étant de plus bien inférieur. L'utilisation d'un BCP de même composition que le BCP  $A^{26}(MD_{42})^{32}$  et de masse molaire encore plus élevée pourrait être étudiée à titre de perspective, de manière à obtenir des nanovides de plus grandes dimensions qui pourraient peut-être améliorer le renforcement du composite BMC. Il pourrait également être envisagé d'étudier des composites non chargés afin d'éventuellement retrouver en présence des fibres de verre la bien meilleure résistance à la rupture des matériaux nanostructurés par rapport aux matériaux conventionnels contenant des microvides. De tels matériaux seraient plus onéreux mais présenteraient une résistance à la rupture bien supérieure. La présence des fibres de verre pourrait peut-être suffire à entraîner une cavitation importante de la phase thermoplastique et conduire ainsi à une bonne compensation du retrait malgré l'absence des charges.

Les composites BMC à base de P(MMA-co-S) sont les plus rigides. Les composites à base de PVAc et les composites nanostructurés par un BCP de type PBA-b-P(MMA-co-DMA) ont des modules similaires. Un BCP de type PBA-b-(BA-co-DMA) conduit à des composites un peu moins rigides, le module de la matrice étant plus faible.

L'amélioration de la définition de la nanostructuration via une diminution du taux de styrène du réseau polyester de 60% à 50% (augmentation de la température micellaire critique du système

réactif) conduit à une diminution de la compensation du retrait et de la résistance à la rupture du composite BMC.

En général, la forme d'incorporation et le point d'incorporation du BCP dans la formulation BMC n'ont pas d'influence significative sur les propriétés du composite.

La qualité d'aspect d'un composite BMC nanostructuré par 20% de  $A^{26}(MD_{42})^{32}$  (low shrink) est nettement moins bonne que celle d'un composite conventionnel contenant 15% de PVAc (low profile). La qualité d'aspect de composites BMC nanostructurés par 20% ou 30% de  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  mériterait néanmoins d'être étudiée en raison de leur excellente compensation du retrait (expansion). La nature et la quantité de COV émis par un composite nanostructuré sont similaires à celles d'un composite conventionnel.

#### ❖ Mûrissement des compounds SMC par la nanostructuration (vs. MgO)

Le mûrissement conventionnel des compounds SMC par l'oxyde de magnésium à température ambiante présente quelques inconvénients. Il nécessite un stockage du compound de trois à cinq jours pendant lequel la viscosité de ce dernier augmente de façon conséquente puis se stabilise quelque peu. La tenue mécanique du compound SMC est alors suffisante pour lui permettre d'être manipulé afin d'être moulé. Cependant, la viscosité du compound mûri par MgO ne se stabilise jamais réellement après l'étape de stockage (on parle de pseudo-palier). Cette légère évolution de la viscosité avec le temps entraîne la nécessité de modifier les réglages de la presse en fonction de la date à laquelle on désire mouler le compound. Un mûrissement idéal serait un mûrissement qui permette la manipulation et le moulage du compound SMC immédiatement après sa mise en œuvre, via une augmentation forte et immédiate de sa viscosité en sortie de calandrage. Une bonne stabilité de la viscosité du compound mûri est également requise, pour lui permettre d'être transporté et stocké si nécessaire avant d'être moulé sans avoir à modifier les réglages de la presse en fonction de la date de moulage.

Une alternative au mûrissement conventionnel des compounds SMC par l'oxyde de magnésium a été étudiée en utilisant la capacité de la nanostructuration à former des gels (CGC < 10%). Il est nécessaire d'incorporer environ 30% de  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$ , afin de disposer d'une pâte suffisamment visqueuse à température ambiante pour pouvoir manipuler le compound SMC. Deux stratégies de mûrissement par la nanostructuration ont été étudiées.

On s'est intéressé pour commencer à la dissolution progressive d'un BCP sous forme de poudre ou de granulés dans la pâte à température ambiante (sans agitation), mais ce type de mûrissement pose des problèmes au niveau de la mise en œuvre du compound et de son homogénéité après mûrissement. La poudre de BCP (particules de 300  $\mu\text{m}$ ) gonfle très rapidement lors de son incorporation dans la pâte (diffusion de la résine dans les particules de BCP), ce qui conduit presque instantanément à une forte augmentation de la viscosité par coalescence des particules gonflées de résine (formation d'un gel). Une telle pâte est alors bien trop visqueuse pour permettre la mise en œuvre d'un compound SMC à température ambiante. L'incorporation de granulés permet de ralentir la cinétique de dissolution et de gonflement du BCP, et de disposer ainsi d'une pâte encore bien fluide juste après l'incorporation de ce dernier. Cependant, la taille des granulés devrait être réduite pour permettre la mise en œuvre d'un compound SMC, car ces particules doivent pouvoir passer sous les racles lors de la formation des films de pâte (des particules inférieures à 1 mm devraient être utilisées). Par ailleurs, 30% de BCP sous forme de poudre ou de granulés ne peut se dissoudre complètement dans la pâte en l'absence d'agitation. Alors que la résine UP gonfle les particules de

BCP, les charges ne peuvent pénétrer dans ces domaines de forte viscosité et se concentrent à l'interface pâte / BCP. Ce phénomène se traduit par la formation rapide d'une écorce de charges autour des particules de BCP gonflées de résine, ce qui bloque la dissolution du BCP dans un état métastable. La pâte autour des particules de BCP gonflées apparaît de plus relativement sèche en raison de sa concentration élevée en charges due à son appauvrissement en résine. Il ne semble pas possible de mouler un composite de qualité (en matière de qualité d'aspect et de propriétés mécaniques) à partir d'un système réactif aussi hétérogène en BCP, en résine et en charges.

Le mûrissement par refroidissement d'une pâte homogène en BCP a ensuite été étudié. La mise en œuvre du compound SMC doit alors être réalisée à chaud à  $T > T_{ODT}$ . Une température de mise en œuvre de 60°C est considérée, une température plus importante n'étant pas envisageable en raison de l'évaporation du styrène (risque sanitaire, augmentation de la viscosité de la pâte) et de la réactivité du système (décomposition de l'amorceur TBEC). A 25°C ( $T < T_{ODT}$ ), la nanostructuration doit engendrer une augmentation suffisante de la viscosité pour rendre le compound manipulable. Ce type de mûrissement étant instantané, une manipulation et un moulage immédiats du compound SMC nanostructuré pourraient alors être envisagés en cas de mûrissement suffisant. La chute de module avec la température du système réactif UPR + 20% A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> est suffisamment importante et abrupte au niveau de la transition ordre-désordre pour permettre la mise en œuvre et le mûrissement d'un compound SMC. Cependant, en présence des charges et du tensioactif (agent mouillant et dispersant des charges), la pente de la chute de module est souvent moins importante ou alors la  $T_{ODT}$  est bien trop faible pour permettre le mûrissement d'un compound SMC à température ambiante. Les charges CaCO<sub>3</sub> utilisées tendent à s'opposer à la fluidification du système réactif par élévation de la température, la viscosité de la pâte sans additif et des pâtes additivées de PVAc augmentant globalement de 25°C à 60°C. Cet effet, qui contribue à diminuer l'amplitude de la chute de viscosité de la pâte + BCP avec la température, est attribué au mûrissement de la pâte par des oxydes métalliques présents à l'état de traces dans le carbonate de calcium broyé, ainsi qu'à la désagglomération d'éventuels amas de charges. L'étude de pâtes contenant des charges CaCO<sub>3</sub> exemptes d'oxydes métalliques (CaCO<sub>3</sub> précipité) pourrait être réalisée. Cependant de telles charges ne sont généralement pas adaptées à la commercialisation de composites SMC en raison de leur coût élevé. Les charges entraînent par ailleurs une forte diminution de la  $T_{ODT}$  du système réactif, le tensioactif conduisant également à une diminution de cette dernière (l'influence du tensioactif sur la  $T_{ODT}$  est cependant plus faible en raison de sa faible concentration). Les charges CaCO<sub>3</sub>, très polaires, augmentent donc considérablement la miscibilité du bloc PBA dans la résine (par interactions de van der Waals avec la phase UPR + BCP). La formulation d'une pâte additivée de BCP permettant la mise en œuvre à 60°C d'un compound SMC et son mûrissement à 25°C n'a donc pas été trouvée. Néanmoins, le comportement rhéologique du système UPR + 20% A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> avec la température permet d'être optimiste quant à la possibilité de trouver une formulation adaptée. Il pourrait être envisagé de changer le type de charges ou plus simplement de diminuer le taux de carbonate de calcium afin de rehausser la  $T_{ODT}$  de la pâte + 20% A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup> à une température de 40-45°C idéale pour une application mûrissement. Mais si pour des raisons économiques, il n'est possible de modifier le type de charges ou son taux, d'autres paramètres permettent de modifier la  $T_{ODT}$  du système réactif chargé. La diminution du taux de styrène de la résine UP ainsi que l'augmentation de la concentration en A<sup>21</sup>(MD<sub>31</sub>)<sub>2</sub><sup>11</sup> conduisent ainsi à une augmentation de la  $T_{ODT}$  de la pâte. Cependant, si l'incorporation des charges et du tensioactif dans le système réactif UPR + BCP conduit à un étirement de la transition ordre-désordre aux concentrations élevées en BCP, une transition plus brutale est en revanche observée aux faibles concentrations en BCP. A titre de perspective, des pâtes

contenant 20% de  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  ou de faibles taux de  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  (10% ou 15%) pourraient donc être étudiées en faisant diminuer le taux de styrène de la résine UP (de 60% à 50% par exemple) afin de rehausser leur  $T_{ODT}$  vers 40-45°C et d'augmenter leur viscosité en vue de l'application mûrissement. Un compound SMC a tout de même été mis en œuvre avec une pâte contenant 25% de  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$ . Cette pâte est presque suffisamment visqueuse à 25°C pour permettre la manipulation du compound, mais ne dispose pas d'une chute de module suffisante avec la température pour permettre une bonne imprégnation des fibres de verre à 60°C. La compression à 60°C et 190 bar (à l'aide d'une presse Reaktometer) du compound SMC mal imprégné obtenu permet d'améliorer l'imprégnation mais cette dernière reste cependant insuffisante pour conduire à un composite de qualité. Le compound SMC a tout de même été moulé afin d'en caractériser la qualité d'aspect. Le composite SMC nanostructuré par 25% de  $A^{21}(MD_{31})_2^{11}$  présente une qualité d'aspect très moyenne, de type LS (low shrink), alors que la qualité d'aspect du composite conventionnel additivé de PVAc et mûri par la magnésie est excellente, de type classe A. Il pourrait être intéressant de caractériser la qualité d'aspect d'un composite SMC additivé de 20 à 30% de  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  et mûri par la magnésie. Le compound devrait pouvoir être facilement mis en œuvre à température ambiante en raison de la faible viscosité de la pâte. Le BCP  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  ayant montré par ailleurs de très bons résultats en matière de compensation du retrait, il pourrait conduire à une bonne qualité d'aspect du composite.

#### ❖ Proposition d'une structure chimique de copolymère à blocs intéressante à étudier par la suite

Un BCP nanostructurant de même composition que le BCP caoutchoutique  $A^{14}(AD_{52})^{13}$  mais de masse molaire 2 à 3 fois plus élevée, pourrait être intéressant à étudier à titre de perspective. Un tel BCP pourrait, via sa composition, renforcer le réseau polyester et conduire à une excellente compensation du retrait de composites BMC. Sa masse molaire élevée pourrait permettre la formation de nanovides de tailles conséquentes au sein d'un composite BMC et conduire ainsi à un renforcement significatif du composite. Enfin, un tel BCP pourrait comme son homologue de plus faible masse molaire, présenter en mélange avec la résine une chute de viscosité rapide et conséquente avec la température et être ainsi un additif intéressant à étudier quant au mûrissement des compounds SMC. L'augmentation de la masse molaire du BCP devrait même conduire à une augmentation du module du gel à  $T < T_{ODT}$ . On rappelle qu'un BCP de ce type est facile à manipuler et à incorporer aux formulations à température ambiante sous forme de solution dans le styrène.

#### ❖ Conclusion

La nanostructuration d'un BCP dans une résine UP étant régie par la thermodynamique, cette structuration reste sensible à de nombreux paramètres. Des particules polaires comme les charges carbonate de calcium ainsi que leur tensioactif en solution tendent ainsi à augmenter la miscibilité du bloc PBA dans la résine, ce qui se traduit par une diminution considérable de la  $T_{ODT}$  du système réactif. Or, la position en température de la transition ordre-désordre d'une pâte additivée de BCP est d'une importance considérable en procédés BMC et SMC. Si l'on désire mettre en œuvre à température ambiante un compound SMC ou un compound BMC à l'échelle industrielle, la  $T_{ODT}$  de la pâte doit être bien inférieure à 25°C afin de disposer d'une pâte de faible viscosité à température ambiante. Si en revanche on recherche le mûrissement d'un compound SMC à température ambiante, via la nanostructuration d'un BCP au cours du refroidissement après la mise en œuvre du compound à 60°C, une  $T_{ODT}$  de 40°C à 45°C est requise. Outre la composition du BCP, il est possible

de jouer sur le taux de styrène de la résine et sur la concentration en BCP pour ajuster la  $T_{ODT}$  du système réactif chargé à la valeur désirée, une diminution du taux de styrène et une augmentation de la concentration en BCP conduisant dans chacun des cas à une augmentation de la  $T_{ODT}$ .

Mais la  $T_{ODT}$  (ou la température micellaire critique) du système réactif peut aussi avoir une influence considérable sur la nanostructuration du matériau polymérisé. Pour obtenir une nanostructuration bien définie et homogène (la nanostructuration peut être hétérogène en présence de charges), il est préférable de polymériser à basse température un système réactif de  $T_{ODT}$  relativement haute. Les composites BMC et SMC étant polymérisés à 160°C en raison de leur cadence de production élevée, il est donc difficile d'obtenir une nanostructuration de qualité (le bloc PBA doit se ségréger au cours de la polymérisation, alors que la température élevée conduit à une séparation de phase relativement lente et à un point de gel rapide). Néanmoins, d'un point de vue applicatif, la mauvaise définition de la nanostructuration n'est pas réellement problématique, car en ce qui concerne les matériaux nanostructurés étudiés dans ce travail, les nanostructurations les moins bien définies ont généralement conduit aux meilleures propriétés.

# ANNEXES





## Annexe 1 : procédés industriels de mise en œuvre des composites BMC et SMC

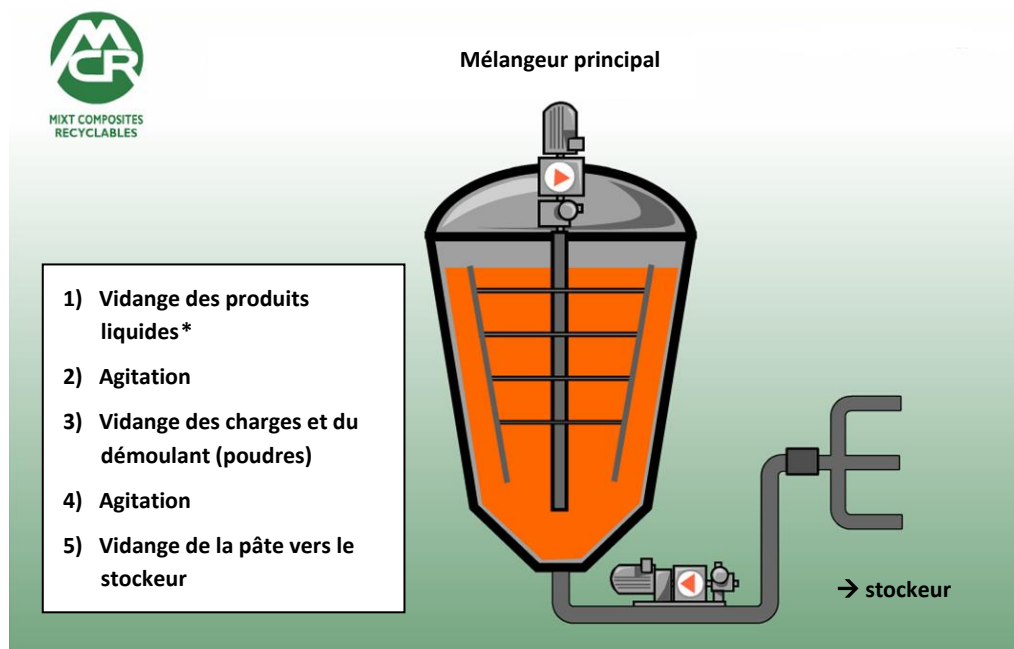
Un aperçu des procédés BMC et SMC, utilisés en production industrielle par les sociétés MCR (mise en œuvre des compounds) et Inoplast (moulage des composites), est donné. MCR et Inoplast sont des filiales de l'équipementier automobile Plastic Omnium.

L'ensemble du **procédé de compoundage** de la société MCR se déroule à **température ambiante**. La résine est tout d'abord formulée et chargée pour former une pâte beige clair. Cette pâte est ensuite utilisée pour imprégner les fibres de verre au cours des procédés de mise en œuvre des compounds BMC et SMC.

Les composites SMC sont moulés par compression après une manipulation automatisée du compound. Le moulage des composites BMC est réalisé par injection suivie d'une phase de compression (procédé Inoroc de la société Inoplast), plutôt que par un procédé d'injection thermodurcissable traditionnel.

### ❖ Formulation industrielle des pâtes

La pâte d'imprégnation est préparée en procédé discontinu (batch) dans un mélangeur présenté en **Figure 1**. Ce mélangeur est appelé « mélangeur principal » afin de le différencier du mélangeur utilisé pour homogénéiser l'agent de mûrissement à la pâte en procédé SMC (appelé « mélangeur SMC »).



\* Résine UP, anti-retrait (en solution dans le styrène), styrène additionnel, agent mouillant et dispersant, amorceur, inhibiteur (en solution dans le styrène)

**Figure 1.** Procédé industriel de formulation des pâtes.

La formulation de la pâte débute par le mélange des additifs liquides (résine UP, anti-retrait en solution dans le styrène, styrène additionnel, agent mouillant et dispersant, amorceur, inhibiteur en solution dans le styrène). Le démoulant et les charges (poudres) sont ensuite dispersés dans le mélange homogène obtenu. Les charges (carbonate de calcium) qui représentent plus de 40% du volume de la pâte, peuvent être incorporées en plusieurs fois. La pâte réalisée est alors transférée dans un autre récipient, le stockeur, avant d'imprégner les fibres de verre en procédé BMC ou SMC.

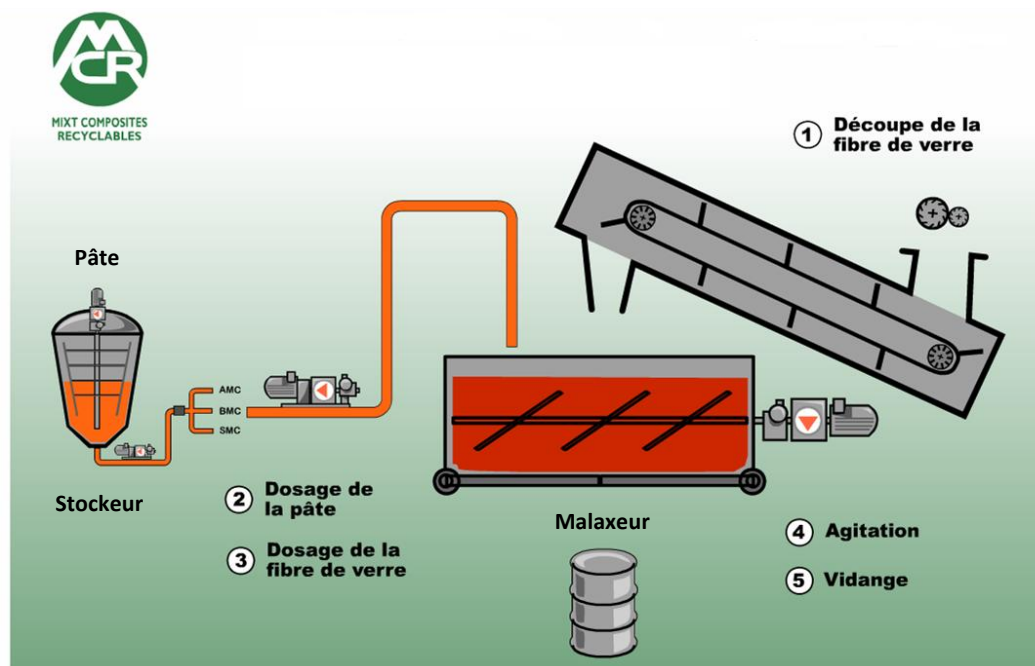
Les différents paramètres du procédé de formulation de la pâte sont : l'ordre de mélange des différents constituants, les vitesses d'agitation, les temps de mélange et la viscosité de la pâte.

Le système de dosage automatique des composés liquides de la société MCR nécessite des viscosités inférieures à 5,0 Pa.s ( $|\eta^*|$  à 1 rd/s, procédé conventionnel à 25°C). Cette viscosité limite de dosage concerne en particulier la solution d'additif anti-retrait qui est généralement le composé liquide le plus visqueux.

L'acheminement par écoulement de la pâte obtenue (du mélangeur jusqu'au stockeur, puis du stockeur jusqu'aux fibres de verre) n'est possible que si sa viscosité reste inférieure à environ 1000 Pa.s ( $|\eta^*|$  à 1 rd/s, procédé conventionnel à 25°C). En raison des oxydes métalliques incorporés à l'état de traces via les charges (réaction de mûrissement) et de la désagglomération des éventuels amas de charges, la viscosité de la pâte augmente légèrement au cours du temps. Pour éviter tout problème d'acheminement de cette dernière ou d'imprégnation des fibres de verre, le temps de stockage de la pâte est limité à trois heures maximum avant la mise en œuvre du compound.

#### ❖ Procédé industriel BMC

Les compounds BMC sont mis en œuvre par un procédé discontinu (batch), représenté en **Figure 2**.

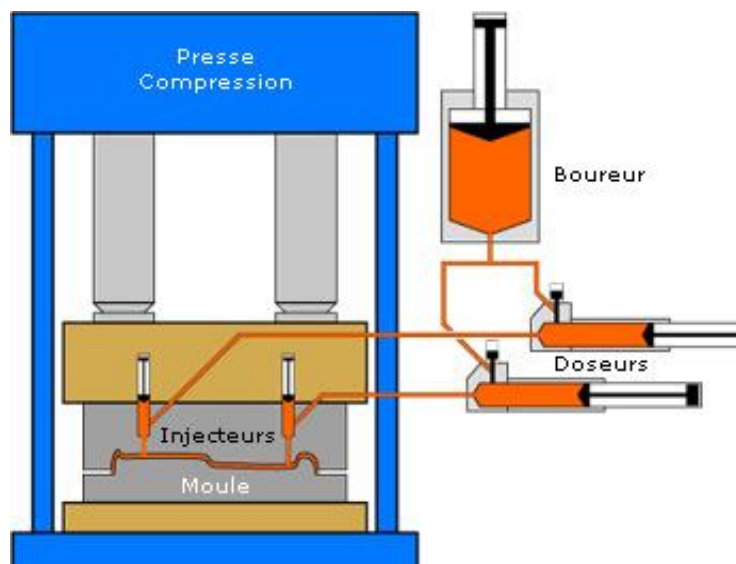


**Figure 2.** Procédé industriel de mise en œuvre des compounds BMC.

La pâte est transférée du stockeur vers le malaxeur. Les mèches de fibres de verre coupées sont ensuite incorporées. La pâte et les fibres de verre sont mélangées dans le malaxeur à vitesse modérée afin de ne pas dégrader les filaments. Le mélange permet cependant de déstructurer une bonne partie des mèches, ce qui entraîne une augmentation de la surface d'interface pâte / fibres de verre (l'ensimage se solubilise dans la résine). En fin de mélange, le fond du malaxeur est ouvert et le préimprégné en vrac tombe dans un fût dans lequel il sera conditionné jusqu'à l'étape de moulage.

Les différents paramètres du procédé de mise en œuvre des compounds BMC sont : le taux et la longueur des fibres de verre, la viscosité de la pâte, la vitesse et le temps de mélange. L'ensemble de ces paramètres peut avoir une influence sur la qualité de l'imprégnation obtenue. Cependant, en raison du mélange et du comportement rhéofluidifiant de la pâte, il est possible d'obtenir des compounds BMC très bien imprégnés avec des pâtes très visqueuses. La limite de viscosité concerne donc ici l'acheminement de la pâte par écoulement jusqu'au malaxeur ( $|\eta^*|_{\text{pâte}} < 1000 \text{ Pa.s}$  à 1 rd/s, procédé conventionnel à 25°C).

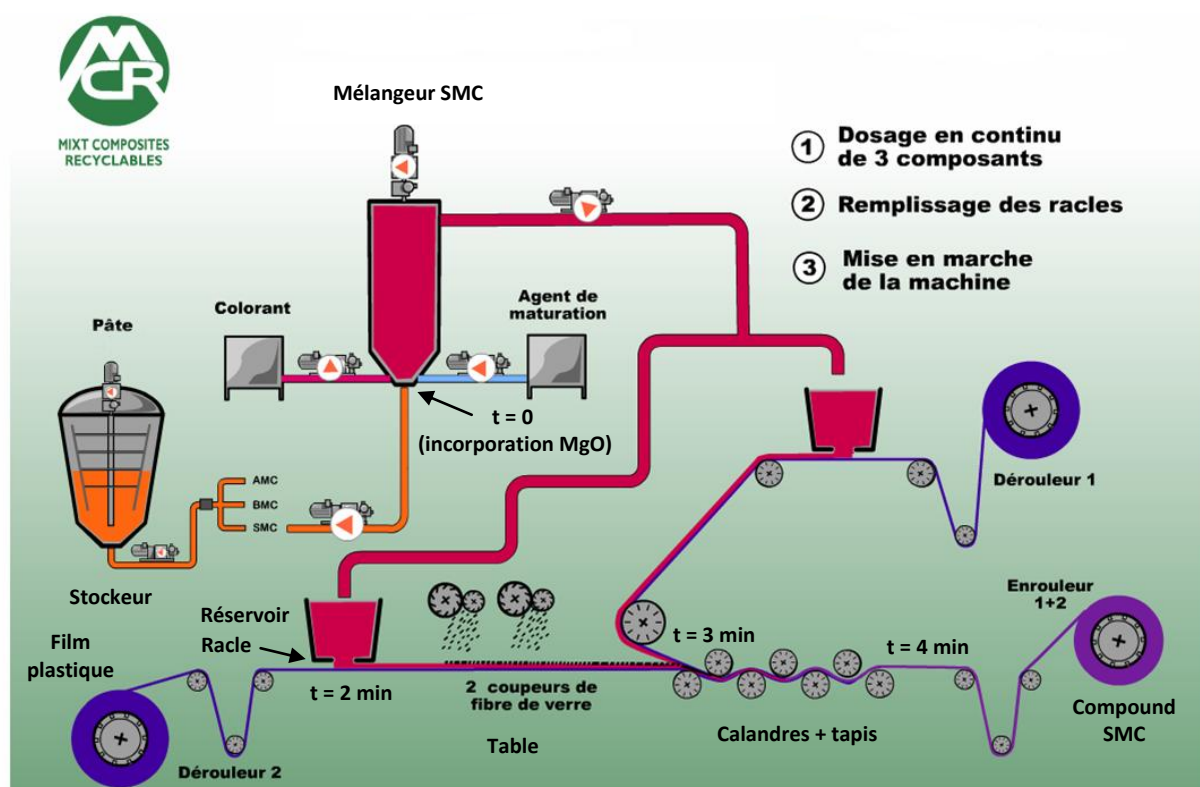
Le moulage des compounds BMC par la société Inoplast est réalisé à l'aide d'un procédé breveté par l'entreprise, le procédé Inoroc. Il s'agit d'une technique de moulage par injection, suivie d'une phase de compression (**Figure 3**). Le compound préchauffé à environ 60°C est injecté par des pistons dans un moule horizontal semi-fermé, chauffé à environ 150°C. Une pression de 100 à 150 bar est alors appliquée entre la matrice (partie creuse du moule) et le poinçon, ce qui permet au compound de remplir la totalité du moule. Après 2 à 3 minutes à 150°C, la polymérisation du composite est achevée. La pièce est alors éjectée du moule et laissée refroidir à température ambiante. Un des avantages du procédé Inoroc par rapport au procédé conventionnel d'injection thermodurcissable est l'absence de vis pour le dosage de la matière, ce qui permet de diminuer la dégradation des fibres de verre.



**Figure 3.** Procédé industriel de moulage des composites BMC par injection suivie d'une phase de compression (procédé Inoroc de la société Inoplast).

## ❖ Procédé industriel SMC

Les compounds SMC sont mis en œuvre par un procédé continu, représenté en **Figure 4**. Environ 3 pcr d'agent de mûrissement (0,5 à 1 pcr de MgO) sont incorporés à la pâte au niveau du mélangeur SMC. L'introduction de la magnésie entraînant une augmentation immédiate et progressive de la viscosité de la pâte, il convient de l'introduire à ce niveau, c'est-à-dire juste avant la mise en œuvre du compound SMC. Le mélangeur SMC est approvisionné en continu par de la pâte entreposée dans le stockeur et par de l'agent de mûrissement. Un éventuel colorant peut également être incorporé.



**Figure 4.** Procédé industriel de mise en œuvre des compounds SMC (le temps de mûrissement de la pâte par l'oxyde de magnésium est précisé tout au long du procédé).

Une fois la pâte d'imprégnation homogène en agent de mûrissement, cette dernière est déversée dans le réservoir des racles. Un tapis métallique (doté d'une partie inférieure et d'une partie supérieure), permettant le passage ultérieur du compound SMC dans le système de calandrage (voir **Figure IV.8**), entraîne les films plastiques qui emmènent avec eux une couche de pâte sous chacune des deux racles (voir **Figure IV.7**). La fibre de verre est découpée de façon à recouvrir un premier film de pâte, les rovings étant généralement découpés en mèches de 25 mm de longueur. Le second film de pâte est ensuite appliqué sur la couche de fibres de verre (structure sandwich film plastique / pâte / fibres de verre / pâte / film plastique). Le compound ainsi formé passe alors dans le tapis métallique comprimé par le système de calandrage. Cette compression permet à la pâte de pénétrer à travers la couche de fibres de verre et d'imprégner les mèches en évacuant l'air du compound. L'imprégnation

procure au compound SMC une certaine tenue mécanique qui est ensuite fortement améliorée par la réaction de mûrissement. En sortie de calandrage, les mèches imprégnées sont encore intactes, les filaments n'ayant pas été séparés. Les mèches ont donc été imprégnées en surface par la pâte, mais les filaments restent maintenus ensemble par l'ensimage. L'épaisseur finale du compound SMC après calandrage varie généralement de 1 à 2 mm.

Les différents paramètres du procédé de mise en œuvre des compounds SMC sont : la viscosité de la pâte, la hauteur des racles, la vitesse du tapis, la vitesse de découpe des fibres de verre, la masse linéique des rovings (g/km), le nombre de rovings utilisés, l'interpénétration des lignes inférieure et supérieure de calandres (d en **Figure IV.8**), et la tension du tapis.

Les débits de pâte et de fibre de verre sont contrôlés afin d'obtenir le taux de renfort désiré. Ces débits, associés à la cadence de production surfacique imposée par la vitesse du tapis, déterminent également l'épaisseur finale du compound SMC.

La réaction de mûrissement commence dès l'incorporation de la magnésie à la pâte dans le mélangeur SMC à  $t = 0$  (**Figure 4**). Le mélange de la pâte à la magnésie et son acheminement jusqu'aux racles dure environ 2 minutes ( $t = 2$  min), l'acheminement des films de pâte et des fibres de verre jusqu'aux calandres 1 minute ( $t = 3$  min), et le calandrage du compound SMC 1 minute ( $t = 4$  min). La vitesse du tapis est d'environ 4 m/min.

Une petite quantité de pâte est prélevée au niveau du réservoir de la racle ( $t = 2$  min) afin de contrôler l'évolution de sa viscosité au cours du mûrissement.

Contrairement au procédé BMC, ce n'est pas l'acheminement de la pâte qui est critique en termes de viscosité, mais l'imprégnation des fibres de verre. Pour former des films de pâte bien homogènes et imprégner efficacement les fibres de verre, on estime que la viscosité de la pâte au niveau du réservoir de la racle ( $t = 2$  min) doit être inférieure à 200 Pa.s ( $|\eta^*|$  à 1 rd/s, procédé conventionnel à 25°C).

Le préimprégné en feuille, enroulé sur une calandre en sortie de calandrage, est laissé mûrir quelques jours à 25-30°C. L'objectif du mûrissement est d'engendrer une augmentation suffisante de la viscosité du compound de façon à le rendre manipulable à température ambiante. Le compound doit pouvoir être découpé, défilmé et introduit dans le moule (par un opérateur ou une machine) sans pertes de matière. La tenue mécanique du compound SMC est évaluée par un suivi de la viscosité de la pâte avec le temps. La viscosité minimale de la pâte, pour que la manipulation du compound SMC par le système automatisé de la société Inoplast soit possible, a été évaluée à 35 000 Pa.s ( $|\eta^*|$  à 1 rd/s, procédé conventionnel à 25°C). Après 3 à 5 jours de stockage à 25-30°C, la viscosité de la pâte est presque cent fois supérieure à cette viscosité limite. Il est cependant nécessaire d'attendre ces 3 à 5 jours de mûrissement avant de mouler le compound, afin que sa viscosité se stabilise quelque peu (pseudo-palier). En effet, la viscosité d'un lot de compound ne doit pas évoluer de façon conséquente au cours du temps lors de son moulage, afin d'éviter d'avoir constamment à modifier les paramètres de la presse. Pour cette raison, les compounds SMC sont en général placés en chambre froide à 15-20°C une fois le pseudo-palier atteint, et ce jusqu'à leur moulage, afin de ralentir quelque peu la cinétique de mûrissement.

Les composites SMC sont moulés par compression entre 50 et 120 bar, à une température voisine de 150°C, pendant 2 à 3 minutes. Pour la réalisation d'un composite SMC standard, environ quatre flans de compound SMC de 1 à 2 mm d'épaisseur chacun sont découpés, défilmés et empilés sur le

poinçon de la presse (**Figure 5**). Le taux de recouvrement correspond au rapport entre la surface des flans et la surface totale du moule. Après fermeture du moule par abaissement de la matrice (partie creuse), la matière préimprégnée flue jusqu'à occuper la totalité du moule. L'épaisseur finale de la pièce après fluage et polymérisation est d'environ 3 mm.

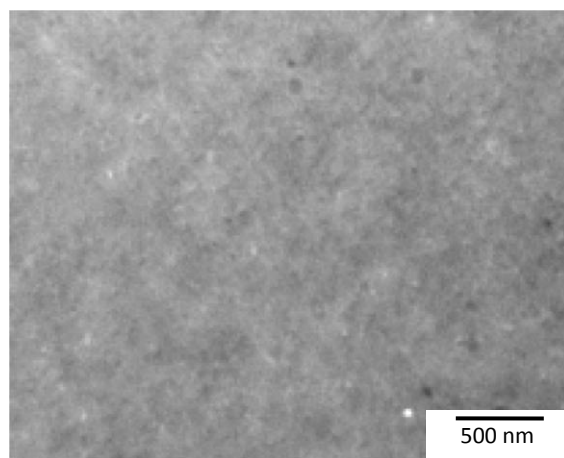
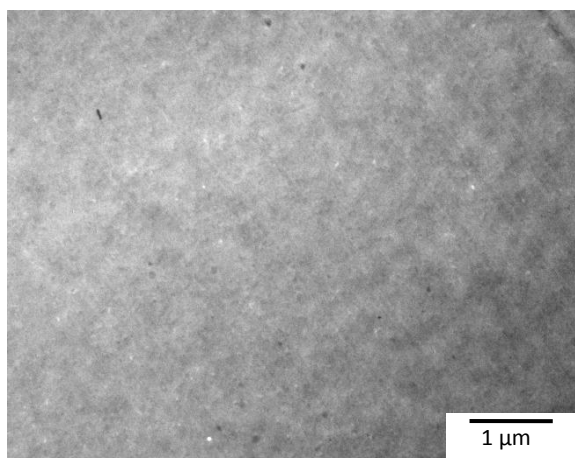
En début de fluage, l'écoulement du compound SMC mûri par la magnésie est élongationnel (biaxial). A partir d'une certaine contrainte seuil, les liaisons électrostatiques créées par la réaction de mûrissement (déjà fragilisées par l'élévation de la température) sont détruites et l'écoulement devient plus cisailant [Cara, 2001]. Une certaine déstructuration des mèches pourrait avoir lieu au cours du fluage, ce qui aurait pour effet d'augmenter la surface d'interface fibres de verre / matrice.



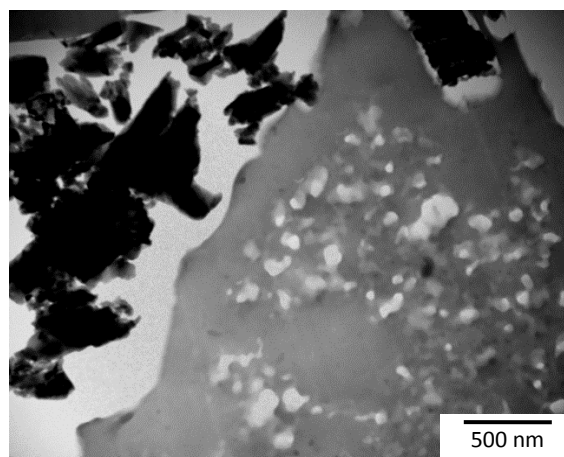
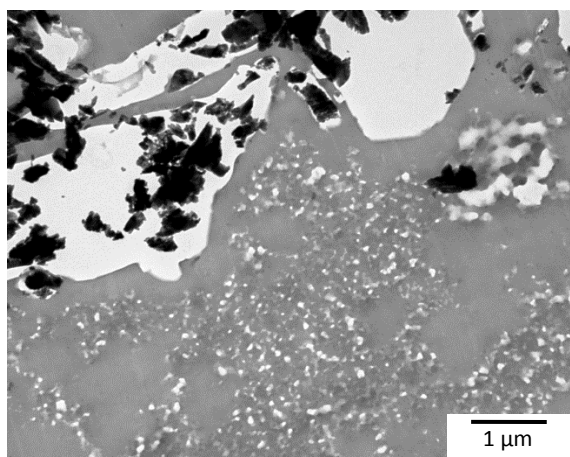
**Figure 5.** Procédé industriel de moulage des composites SMC par compression.



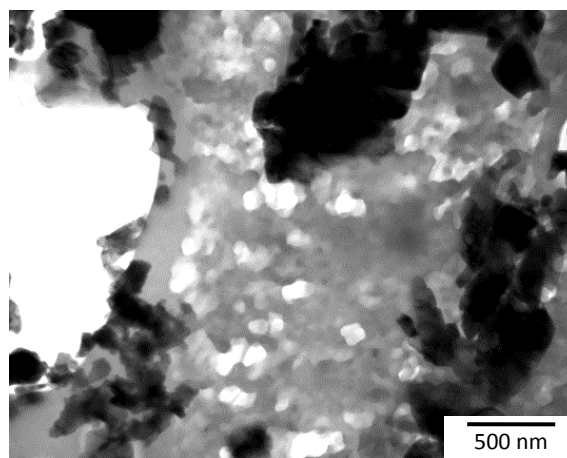
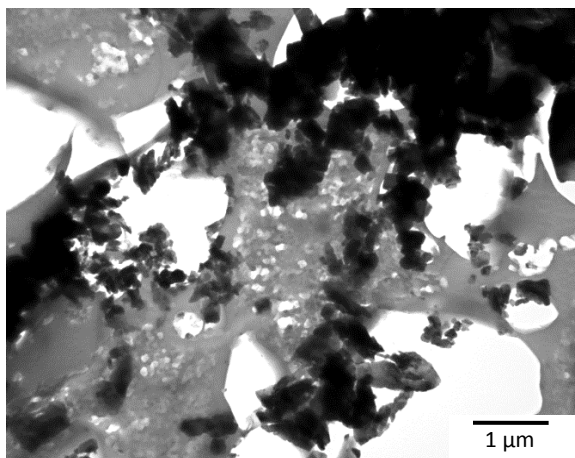
## Annexe 2 : morphologie de quelques matériaux (clichés TEM)



UPR + 10% A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup>

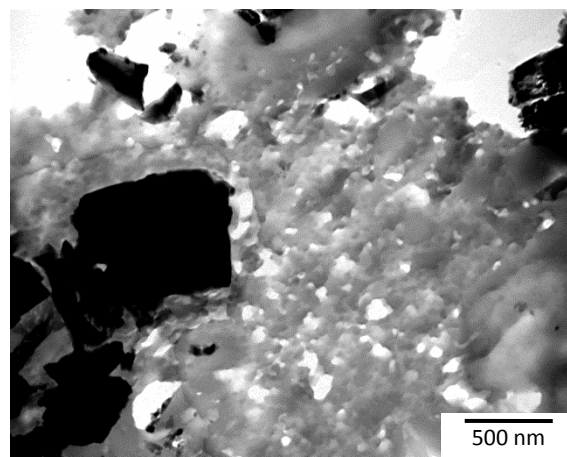
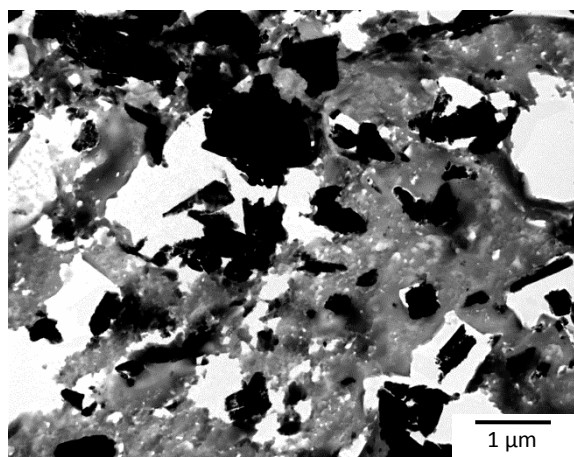


Pâte + 10% A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup>\*

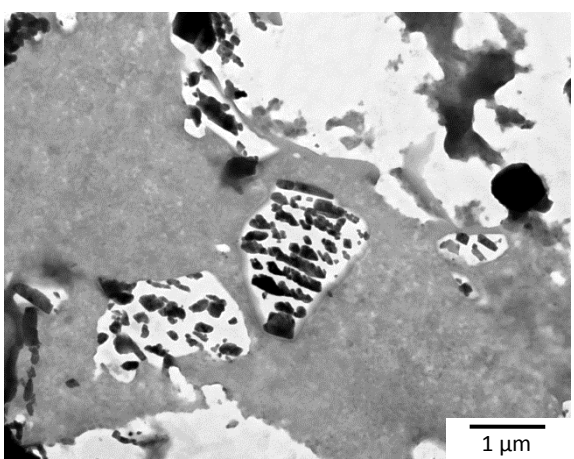
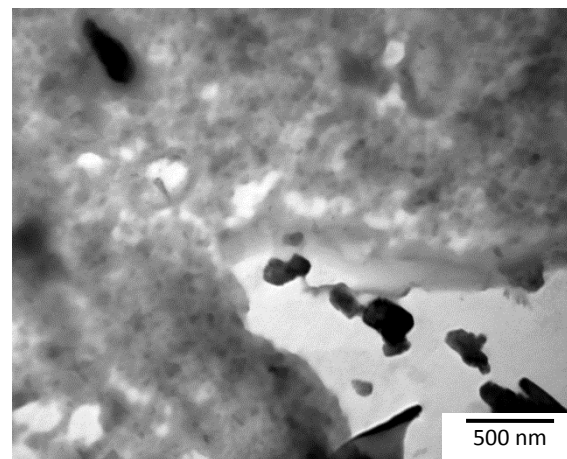
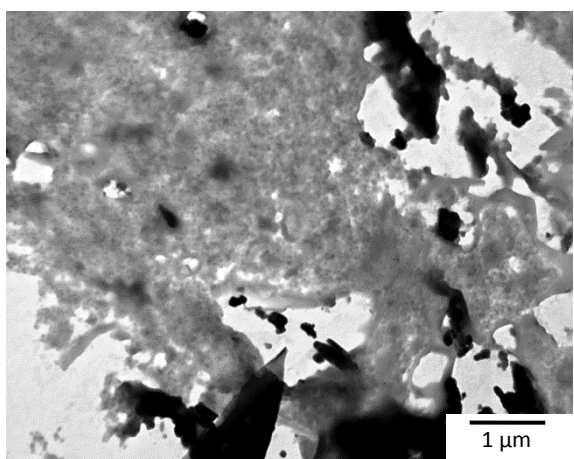


BMC + 10% A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup>





BMC + 20% A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup>



BMC + 30% A<sup>14</sup>(AD<sub>52</sub>)<sup>13</sup>

# Annexe 3 : propriétés des matériaux

## Propriétés des matrices

UPR + x% add.	Morphologie (TEM)	Retrait linéique (%) T=22°C	E <sub>f</sub> (MPa) T=22°C	σ <sub>R</sub> (MPa) T=22°C	ε <sub>R</sub> (%) T=22°C	W <sub>R</sub> (kJ/m <sup>2</sup> ) T=22°C	R <sub>choc</sub> (kJ/m <sup>2</sup> ) T=22°C
UPR (65/35)	-	2,2 ± 0,3	3 560 ± 200	106 ± 6	3,2 ± 0,2	9,3 ± 1,1	5,0 ± 1,9
UPR (50/50)	-	2,2 ± 0,3	3 820 ± 160	90 ± 16	2,4 ± 0,5	5,7 ± 2,0	6,1 ± 1,7
UPR (40/60) = UPR	-	2,6 ± 0,3	3 670 ± 80	113 ± 11	3,8 ± 0,6	11,5 ± 3,1	7,4 ± 1,8
UPR*	-	2,8 ± 0,3	3 680 ± 170				6,9 ± 1,8
UPR + 5% PVAc	Macro discrète	1,9 ± 0,3	3 740 ± 20	107 ± 11	3,2 ± 0,4	9,2 ± 2,3	8,8 ± 1,1
UPR + 10% PVAc	Macro co-continue	1,2 ± 0,3	2 940 ± 50	40 ± 1	1,3 ± 0,1	1,5 ± 0,1	2,0 ± 0,3
UPR + 15% PVAc	Macro co-continue	1,1 ± 0,3	3 230 ± 130	47 ± 4	1,4 ± 0,1	1,8 ± 0,3	1,9 ± 0,3
UPR + 20% PVAc	Macro co-continue	0,3 ± 0,3	3 090 ± 50	66 ± 4	2,3 ± 0,2	3,9 ± 0,5	3,6 ± 0,6
UPR + 5% P(MMA-co-S)*	Macro discrète	0,0 ± 0,3	2 920 ± 80	35 ± 10	1,3 ± 0,4	1,2 ± 0,8	1,1 ± 0,5
UPR + 10% P(MMA-co-S)*	Macro discrète	0,0 ± 0,3	2 400 ± 150	18 ± 4	0,8 ± 0,2	0,5 ± 0,2	0,6 ± 0,2
UPR + 20% P(MMA-co-S)*	Macro discrète	0,0 ± 0,3	2 570 ± 150	22 ± 3	0,9 ± 0,1	0,6 ± 0,2	0,7 ± 0,1
UPR + 10% A <sup>14</sup> (AD <sub>52</sub> ) <sup>13</sup>	Nanostructurée	1,6 ± 0,3	3 190 ± 80	110 ± 10	4,1 ± 0,6	13,2 ± 3,2	11,3 ± 1,6
UPR + 20% A <sup>14</sup> (AD <sub>52</sub> ) <sup>13</sup>	Nanostructurée	1,3 ± 0,3	2 550 ± 150	86 ± 11	4,0 ± 0,2	9,3 ± 1,3	9,4 ± 1,8
UPR + 30% A <sup>14</sup> (AD <sub>52</sub> ) <sup>13</sup>	Nanostructurée	1,0 ± 0,3	1 920 ± 40	65 ± 3	4,0 ± 0,4	7,2 ± 1,4	9,9 ± 0,7
UPR + 20% A <sup>14</sup> (AD <sub>24</sub> ) <sup>14*</sup> 1	Macro (phase continue BCP)	0,0 ± 0,3	1 360 ± 180	13 ± 5	0,7 ± 0,4	0,4 ± 0,2	7,9 ± 1,4
UPR + 10% A <sup>14</sup> (MD <sub>37</sub> ) <sup>16</sup>	Nanostructurée	1,8 ± 0,3	3 360 ± 60	81 ± 8	2,4 ± 0,3	5,4 ± 1,1	6,1 ± 2,0
UPR + 20% A <sup>14</sup> (MD <sub>37</sub> ) <sup>16</sup>	Nanostructurée	1,5 ± 0,3	2 810 ± 130	99 ± 10	4,0 ± 0,4	9,8 ± 1,9	9,6 ± 1,8
UPR + 30% A <sup>14</sup> (MD <sub>37</sub> ) <sup>16</sup>	Nanostructurée	1,3 ± 0,3	2 670 ± 80	82 ± 4	3,2 ± 0,5	6,1 ± 1,2	7,3 ± 1,7
UPR + 10% A <sup>21</sup> (MD <sub>31</sub> ) <sub>2</sub> <sup>11</sup>	Nanostructurée	1,6 ± 0,3	3 380 ± 150	82 ± 12	2,5 ± 0,4	5,1 ± 1,7	7,2 ± 1,9
UPR + 20% A <sup>21</sup> (MD <sub>31</sub> ) <sub>2</sub> <sup>11</sup>	Nanostructurée	1,2 ± 0,3	3 010 ± 150	95 ± 9	3,5 ± 0,4	8,2 ± 1,8	9,9 ± 2,4
UPR (50/50) + 10% P(MMA-co-S)*		0,7 ± 0,3	3 550 ± 170	36 ± 2	1,1 ± 0,1	1,0 ± 0,1	1,5 ± 0,3
UPR (50/50) + 10% A <sup>14</sup> (AD <sub>52</sub> ) <sup>13</sup>	Nanostructurée	1,5 ± 0,3	3 290 ± 150	97 ± 12	3,3 ± 0,5	8,6 ± 2,3	8,2 ± 1,9

<sup>1</sup> matrice fissurée → retrait faussé (des échantillons non fissurés ont pu être sélectionnés pour la caractérisation mécanique)

morphologie macro : morphologie macroséparée E<sub>f</sub> : module d'élasticité en flexion σ<sub>R</sub> : contrainte à la rupture en flexion

ε<sub>R</sub> : déformation à la rupture en flexion W<sub>R</sub> : énergie de rupture en flexion R<sub>choc</sub> : résistance au choc

## Propriétés des matrices chargées

Pâte + x% add.	Morphologie de la matrice (TEM)	Retrait linéique (%) T=22°C	E <sub>f</sub> (MPa) T=22°C	σ <sub>R</sub> (MPa) T=22°C	ε <sub>R</sub> (%) T=22°C	W <sub>R</sub> (kJ/m <sup>2</sup> ) T=22°C
Pâte 0% *	-	1,2 ± 0,3	8 100 ± 1040	47 ± 6	0,7 ± 0,1	0,8 ± 0,2
Pâte + 10% A <sup>14</sup> (AD <sub>52</sub> ) <sup>13</sup> *	Nanostructurée	0,0 ± 0,3	7 940 ± 730	39 ± 4	0,6 ± 0,1	0,5 ± 0,1
Pâte + 10% P(MMA-co-S)*		0,0 ± 0,3	10 090 ± 1420	44 ± 7	0,6 ± 0,1	0,6 ± 0,1

morphologie macro : morphologie macroséparée   E<sub>f</sub> : module d'élasticité en flexion   σ<sub>R</sub> : contrainte à la rupture en flexion  
 ε<sub>R</sub> : déformation à la rupture en flexion   W<sub>R</sub> : énergie de rupture en flexion

## Propriétés des composites BMC

BMC + x% add.	Morphologie de la matrice (TEM)	Retrait linéique (%) T=22°C	Qualité d'aspect (tendu)	E <sub>f</sub> (MPa) T=22°C	σ <sub>R</sub> (MPa) T=22°C	ε <sub>R</sub> (%) T=22°C	W <sub>R</sub> (kJ/m <sup>2</sup> ) (W <sub>R1</sub> ) T=22°C
BMC 0% <sup>1</sup>	-	0,140 ± 0,010		9 170 ± 1 030	93 ± 23	1,8 ± 0,5	5,3 ± 2,3
BMC (50/50) 0% <sup>1</sup>	-	0,193 ± 0,015		11 020 ± 1 070	96 ± 9	1,7 ± 0,3	5,3 ± 1,5
BMC + 5% PVAc		0,087 ± 0,014		12 790 ± 730	99 ± 25	1,5 ± 0,4	5,0 ± 2,5
BMC + 10% PVAc	Macro discrète	0,019 ± 0,009		11 110 ± 800	86 ± 19	1,3 ± 0,3	3,8 ± 1,5
BMC + 15% PVAc	Macro co-continue	-0,015 ± 0,009	LP	12 640 ± 1 320	125 ± 26	1,7 ± 0,3	7,3 ± 2,3
BMC + 20% PVAc		-0,043 ± 0,009		11 020 ± 1 280	97 ± 32	1,5 ± 0,4	5,1 ± 2,7
BMC + 5% P(MMA-co-S)		0,14 ± 0,024		13 680 ± 1 220	114 ± 32	1,6 ± 0,5	6,3 ± 3,7
BMC + 10% P(MMA-co-S)		0,093 ± 0,017		12 960 ± 870	119 ± 28	1,7 ± 0,3	7,0 ± 2,6
BMC + 15% P(MMA-co-S)		0,078 ± 0,009					
BMC + 20% P(MMA-co-S)		0,068 ± 0,011		15 100 ± 2 370	112 ± 38	1,4 ± 0,6	5,6 ± 4,2
BMC + 5% A <sup>14</sup> (AD <sub>52</sub> ) <sup>13</sup>		0,120 ± 0,011		12350 ± 1290	109 ± 45	1,6 ± 0,6	6,1 ± 4,6
BMC + 10% A <sup>14</sup> (AD <sub>52</sub> ) <sup>13</sup>	Nanostructurée	0,050 ± 0,012		11 320 ± 960	97 ± 18	1,5 ± 0,3	5,3 ± 1,7
BMC + 20% A <sup>14</sup> (AD <sub>52</sub> ) <sup>13</sup>	Nanostructurée	-0,015 ± 0,009		9 280 ± 1 320	79 ± 33	1,5 ± 0,4	4,2 ± 2,7
BMC + 20% A <sup>14</sup> (AD <sub>52</sub> ) <sup>13</sup> ,	Nanostructurée	-0,002 ± 0,007		9 450 ± 970	106 ± 23	1,8 ± 0,4	6,7 ± 2,5
BMC + 20% A <sup>14</sup> (AD <sub>52</sub> ) <sup>13</sup> ,	Nanostructurée	0,005 ± 0,005		9 530 ± 1 570	92 ± 21	1,6 ± 0,3	5,0 ± 2,1
BMC + 30% A <sup>14</sup> (AD <sub>52</sub> ) <sup>13</sup>	Nanostructurée	-0,038 ± 0,005		7 670 ± 1 280	74 ± 13	2,0 ± 0,4	4,8 ± 1,4
BMC + 20% A <sup>14</sup> (AD <sub>24</sub> ) <sup>14</sup>		0,045 ± 0,005		14 470 ± 2 870	115 ± 49	1,4 ± 0,3	6,1 ± 4,2
BMC + 10% A <sup>14</sup> (MD <sub>37</sub> ) <sup>16</sup> g'	Nanostructurée	0,043 ± 0,004		13 150 ± 520	113 ± 26	1,5 ± 0,4	6,0 ± 2,7
BMC + 20% A <sup>14</sup> (MD <sub>37</sub> ) <sup>16</sup> g'	Nanostructurée	0,022 ± 0,005		12 080 ± 650	94 ± 21	1,3 ± 0,3	4,1 ± 1,9
BMC + 20% A <sup>14</sup> (MD <sub>37</sub> ) <sup>16</sup>	Nanostructurée	0,027 ± 0,007		11 900 ± 530	114 ± 49	1,4 ± 0,4	5,8 ± 3,8
BMC + 30% A <sup>14</sup> (MD <sub>37</sub> ) <sup>16</sup> g'	Nanostructurée	0,057 ± 0,007		11 670 ± 810	87 ± 15	1,2 ± 0,3	3,7 ± 1,6
BMC + 20% A <sup>26</sup> (MD <sub>42</sub> ) <sup>32</sup> g'	Nanostructurée	0,023 ± 0,012	LS	12 080 ± 1 240	139 ± 28	2,0 ± 0,2	9,8 ± 2,6
BMC + 20% A <sup>34</sup> (MD <sub>35</sub> ) <sub>2</sub> <sup>46</sup> g'	Nanostructurée	0,100 ± 0,016		13 150 ± 720	113 ± 37	1,3 ± 0,5	5,4 ± 3,7
BMC + 20% A <sup>21</sup> (MD <sub>31</sub> ) <sub>2</sub> <sup>11</sup> p'	Nanostructurée	0,120 ± 0,022		11 630 ± 190	112 ± 24	1,6 ± 0,3	6,2 ± 2,1
BMC + 20% A <sup>21</sup> (MD <sub>31</sub> ) <sub>2</sub> <sup>11</sup>	Nanostructurée	0,037 ± 0,019		10 920 ± 650	128 ± 19	1,9 ± 0,3	8,1 ± 2,0
BMC (50/50) + 20% P(MMA-co-S) p'		0,077 ± 0,009		14 380 ± 1 260	131 ± 33	1,7 ± 0,3	7,6 ± 2,6
BMC (50/50) + 20% A <sup>26</sup> (MD <sub>42</sub> ) <sup>32</sup> g'	Nanostructurée	0,040 ± 0,014		11 850 ± 390	137 ± 31	1,7 ± 0,2	7,0 ± 1,8
BMC FV + 15% PVAc		-0,028 ± 0,005	LP				
BMC FV + 20% A <sup>26</sup> (MD <sub>42</sub> ) <sup>32</sup> g'		-0,015 ± 0,008	LS				

<sup>1</sup> composite fissuré → propriétés faussées (BMC 0% encore plus fissuré que BMC (50/50) 0%)

morphologie macro : morphologie macroséparée E<sub>f</sub> : module d'élasticité en flexion σ<sub>R</sub> : contrainte à la rupture en flexion

ε<sub>R</sub> : déformation à la rupture en flexion W<sub>R</sub> : énergie de rupture en flexion

## Propriétés des composites SMC

SMC + x% add.	Qualité d'aspect (tendu)
SMC + 15% PVAc 3 pcr MK25	Classe A
SMC + 25% A <sup>21</sup> (MD <sub>31</sub> ) <sub>2</sub> <sup>11</sup> p'	LS

# RÉFÉRENCES



**Atkins K.E.** *Polymer blends*, vol. 2 (chapitre 23), New York : Academic Press, **1978**

**Bang J., Lodge T.P.** On the selection of FCC and BCC lattices in poly(styrene-b-isoprene) copolymer micelles. *Macromol. Res.*, **2008**, vol. 16, p. 51-56

**Bates F.S.** Block copolymers near the microphase separation transition. 2. Linear dynamic mechanical properties. *Macromolecules*, **1984**, vol. 27, p. 2607-2613

**Bates F.S., Fredrickson G.H.** Block copolymers-designers soft materials. *Physics Today*, February **1999**, vol. 52, p. 32-38

**Bhatia S.R., Mouchid A., Joanicot M.** Block copolymer assembly to control fluid rheology. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2001**, vol. 6, p. 471-478

**Boyard N.** Etude physico-chimique et structurale de la copolymérisation de mélanges à base de polyester insaturé modifiés par des additifs thermoplastiques de faible masse moléculaire. *Thèse de l'Université d'Orléans*, **2003**

**Boyard N., Sinturel C., Vayer M., Erre R.** Morphology and cure kinetics of unsaturated polyester resin/block copolymer blends. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, vol. 102, p. 149-165

**Brandrup J., Immergut E.H.** *Polymer Handbook*, third edition, New York : John Wiley & Sons, **1989**

**Bucknall C.B., Partridge I.K., Phillips M.J.** Mechanism of shrinkage control in polyester resins containing low-profile additives. *Polymer*, **1991**, vol. 32, p. 636-640

**Bulliard X.** Low-profile mechanisms in composites with thermoplastic/polyester blend matrices. *Thèse de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne*, **2004**

**Bulliard X., Michaud V., Manson J.A.E.** Low-profile mechanisms in a PVAc/polyester blend. *Polym. Eng. Sci.*, **2006**, vol. 46, p. 303-313

**Cara F.** Etude des paramètres du procédé SMC influant sur la qualité des pièces. *Thèse de l'Université Claude Bernard de Lyon*, **2001**

**Chauvin F., Alb A.M., Bertin D., Tordo P., Reed W.F.** Kinetics and molecular weight evolution during controlled radical polymerization. *Macromol. Chem. Phys.*, **2002**, vol. 203, p. 2029-2041

**Chu B.** Structure and dynamics of block copolymer colloids. *Langmuir*, **1995**, vol. 11, p. 414-421

**Collyer A.A., Walker I.** Rubber toughening mechanisms in polymeric materials. *Rubber toughened engineering plastics*, Londres : Chapman & Hall, **1994**

**Cook W.D., Delatycki O.** Relaxations in the transition region of crosslinked polyesters. I. The  $\beta$  relaxation. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **1974**, vol. 12, p. 2111-2118



- Cook W.D., Delatycki O.** Low-temperature relaxations in styrene-crosslinked polyester networks. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **1975**, vol. 13, p. 1049-1056
- Cook W.D., Delatycki O.** Low-temperature relaxations in styrene-crosslinked polyester networks. III. Influence of water concentration and chemical structure on the  $\gamma$  relaxation. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **1977**, vol. 15, p. 1967-1982
- Dang Z.M., Yu Y.F., Xu H.P., Bai J.** Study on microstructure and dielectric property of the BaTiO<sub>3</sub>/epoxy resin composites. *Compos. Sci. Technol.*, **2008**, vol. 68, p. 171-177
- Dean J.M., Grubbs R.B., Saad W., Cook R.F., Bates F.S.** Mechanical properties of block copolymer vesicle and micelle modified epoxies. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **2003(A)**, vol. 41, p. 2444-2456
- Dean J.M., Verghese N.E., Pham H.Q., Bates F.S.** Nanostructure toughened epoxy resins. *Macromolecules*, **2003(B)**, vol. 36, p. 9267-9270
- Dusek K., Galina H., Mikes J.** Features of network formation in the chain crosslinking (co)polymerization. *Polym. Bull.*, **1980**, vol. 3, p. 19-25
- Evora V.M.F., Shukla A.** Fabrication, characterization, and dynamic behavior of polyester/TiO<sub>2</sub> nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. A*, **2003**, vol. 361, p. 358-366
- Flory P.J.** *Principles of polymer chemistry*, Ithaca (New York) : Cornell University press, **1953**
- Fradet A., Arlaud P.** Unsaturated polyesters. *Comprehensive polymer science, volume 5: step polymerization*, Oxford : Pergamon Press, **1989**, p. 331-344
- Guillaneuf Y., Gimes D., Marque S.R.A., Tordo P., Bertin D.** Nitroxide-mediated polymerization of methyl methacrylate using an SG1-based alkoxyamine: how the penultimate effect could lead to uncontrolled and unliving polymerization. *Macromol. Chem. Phys.*, **2006**, vol. 207, p. 1278-1288
- Guillon V.** Sur l'origine de la compensation du retrait de polymérisation dans les formulations à base de polyester insaturé et de polyacétate de vinyle. *Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille*, **1994**
- Guo Q., Zheng H.** Miscibility and crystallization of thermosetting polymer blends of unsaturated polyester resin and poly( $\epsilon$ -caprolactone). *Polymer*, **1999**, vol. 40, p. 637-646
- Hamley I.W.** Amphiphilic diblock copolymer gels: the relationship between structure and rheology. *Macromolecules*, **2001**, vol. 359, p. 1017-1044
- Han C.D., Kim J.** Rheological technique for determining the order-disorder transition of block copolymers. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **1987**, vol. 25, p. 1741-1764

**Han C.D., Kim J., Kim J.K.** Determination of the order-disorder transition temperature of block copolymers. *Macromolecules*, **1989**, vol. 22, p. 383-394

**Hashimoto T., Shibayama M., Kawai H., Watanabe H., Kotaka T.** Ordered structure in block polymer solutions. 2. Its effect on rheological behavior. *Macromolecules*, **1983**, vol. 16, p. 361-371

**Haubennestel K., Pritschins W.**, Phosphorsäureester, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Dispergiermittel. Byk-Chemie GmbH, *Brevet européen EP 0417490A2*, **1991**

**Heman M.B.** Contribution à l'étude des interphases et de leur comportement au vieillissement hygrothermique dans les systèmes à matrice thermodurcissable renforcés de fibres de verre. *Thèse de l'Université du Sud Toulon-Var*, **2008**

**Hill R.R., Muzumdar S.V., Lee L.J.** Analysis of volumetric changes of unsaturated polyester resins during curing. *Polym. Eng. Sci.*, **1995**, vol. 35, p. 852-859

**Hsu C.P., Lee L.J.** Structure formation during the copolymerization of styrene and unsaturated polyester resins. *Polymer*, **1991**, vol. 32, p. 2263-2271

**Huang Y.J., Su C.C.** Effects of poly(vinyl acetate) and poly(methyl methacrylate) low profile additives on the curing of unsaturated polyester resins: rheokinetics and morphological changes up to gelation. *Polymer*, **1994**, vol. 35, p. 2397-2410

**Huang Y.J., Liang C.M.** Volume shrinkage characteristics in the cure of low-shrink unsaturated polyester resins. *Polymer*, **1996**, vol. 37, p. 401-412

**Huang Y.J., Jiang W.C.** Effects of chemical composition and structure of unsaturated polyester resins on the miscibility, cured sample morphology and mechanical properties for styrene/unsaturated polyester/low-profile additive ternary systems. 1: Miscibility and cured sample morphology. *Polymer*, **1998(A)**, vol. 39, p. 6631-6641

**Huang Y.J., Chen L.D.** Effects of chemical composition and structure of unsaturated polyester resins on the miscibility, cured sample morphology and mechanical properties of styrene/unsaturated polyester/low-profile additive ternary systems: 2. Mechanical properties. *Polymer*, **1998(B)**, vol. 39, p. 7049-7059

**Huang Y.J., Wu J.H., Liang J.G., Hsu M.W., Ma J.K.** Toughening of unsaturated polyester resins with core-shell rubbers. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2008**, vol. 107, p. 939-950

**Inoue T.** Reaction-induced phase decomposition in polymer blends. *Prog. Polym. Sci.*, **1995**, vol. 20, p. 119-153

**Kawaguchi T., Pearson R.A.** The effect of particle-matrix adhesion on the mechanical behavior of glass filled epoxies. Part 2. A study on fracture toughness. *Polymer*, **2003**, vol. 44, p. 4239-4247

- Kiefer J., Hedrick J.L., Hilborn J.G.** Macroporous thermosets by chemically induced phase separation. *Adv. Polym. Sci.*, **1999**, vol. 147, p. 161-247
- Kinkelaar M., Muzumdar S., Lee L.J.** Dilatometric study of low profile unsaturated polyester resins. *Polym. Eng. Sci.*, **1995**, vol. 35, p. 823-836
- Kolinsky M., Janca J.** Some applications of gel-permeation chromatography in investigations of structure and the solution properties of radical-initiated poly(vinyl chloride). *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **1974**, vol. 12, p. 1181-1191
- Lecoite J.P., Pascault J.P., Suspène L., Yang Y.S.** Cloud-point curves and interaction parameters of unsaturated polyester-styrene solutions. *Polymer*, **1992**, vol. 33, p. 3226-3233
- Lee J., Cho J.** Driving force for phase segregation in polymer mixtures. *Macromol. Res.*, **2011**, vol. 19, p. 137-141
- Leibler L.** Theory of microphase separation in block copolymers. *Macromolecules*, **1980**, vol. 13, p. 1602-1617
- Li W., Lee L.J.** Low temperature cure of unsaturated polyester resins with thermoplastic additives. II. Structure formation and shrinkage control mechanism. *Polymer*, **2000**, vol. 41, p. 697-710
- Li X., Fu W., Wang Y., Chen T., Liu X., Lin H., Sun P., Jin Q., Ding D.** Solid-state NMR characterization of unsaturated polyester thermoset blends containing PEO-PPO-PEO block copolymers. *Polymer*, **2008**, vol. 49, p. 2886-2897
- Litvinov V.M., Braam A.W.M., van der Ploeg A.F.M.J.** Telechelic ionomers: molecular structure and kinetics of physical gelation of unsaturated polyester as studied by solid state NMR and X-ray. *Macromolecules*, **2001**, vol. 34, p. 489-502
- Liu J., Sue H.J., Thompson Z.J., Bates F.S., Dettloff M., Jacob G., Verghese N., Pham H.** Nanocavitation in self-assembled amphiphilic block copolymer-modified epoxy. *Macromolecules*, **2008**, vol. 41, p. 7616-7624
- Lodge T.P., Pudil B., Hanley K.J.** The full phase behavior for block copolymers in solvents of varying selectivity. *Macromolecules*, **2002**, vol. 35, p. 4707-4717
- Maiez-Tribut S.** Relations entre la structure d'un copolymère à blocs et la nanostructuration d'un polymère réticulé. *Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon*, **2007(A)**
- Maiez-Tribut S., Pascault J.P., Soulé E.R., Borrajo J., Williams R.J.J.** Nanostructured epoxies based on the self-assembly of block copolymers: a new miscible block that can be tailored to different epoxy formulations. *Macromolecules*, **2007(B)**, vol. 40, p. 1268-1273
- Mark J.E.** *Polymer Data Handbook*, New York : Oxford University Press, **1999**

- Melot D., Escaig B., Lefebvre J.M., Eustache R.P., Lauprêtre F.** Mechanical properties of unsaturated polyester resins in relation to their chemical structure. I. Secondary relaxations and local motions. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **1994**, vol. 32, p. 249-260
- Messori M., Toselli M., Pilati F., Tonelli C.** Unsaturated polyester resins modified with poly( $\epsilon$ -caprolactone)-perfluoropolyethers block copolymers. *Polymer*, **2001**, vol. 42, p. 9877-9885
- Montagne M., Bulliard X., Michaud V., Manson J.A.E.** An explanation of the low profile mechanism in unsaturated polyester resins. *Composites 2005, Convention and Trade Show, American Composites Manufacturers Association*, 28-30 septembre **2005**, p. 1-12
- Oldenbo M., Fernberg S.P., Berglund L.A.** Mechanical behavior of SMC composites with toughening and low density additives. *Composites: Part A*, **2003**, vol. 34, p. 875-885
- Park C., Yoon J., Thomas E.L.** Enabling nanotechnology with self assembled block copolymer patterns. *Polymer*, **2003**, vol. 44, p. 6725-6760
- Park M.J., Char K., Bang J., Lodge T.P.** Order-disorder transition and critical micelle temperature in concentrated block copolymer solutions. *Macromolecules*, **2005**, vol. 38, p. 2449-2459
- Pascault J.P., Sautereau H., Verdu J., Williams R.J.J.** *Thermosetting polymers*, New York : Marcel Dekker, **2002**
- Perrin P., Hourdet D.** Polymères en solution. *Techniques de l'Ingénieur*, traité Plastiques et Composites, **1997**, A3050, p. 1-21
- Pham H.Q., Verghese K.E., Bates F.S.** Amphiphilic block copolymer-toughened epoxy vinyl ester and unsaturated polyester resins. The Dow Chemical Company, *Brevet international WO 2006 052728A1*, **2006**
- Pingsheng H., Zhiqiang Z.** Epoxy resin copolymer with zero shrinkage. II. Thermal and mechanical properties. *J. Mater. Sci.*, **1991**, vol. 26, p. 3792-3796
- Rao Y., Takahashi A., Wong C.P.** Di-block copolymer surfactant study to optimize filler dispersion in high dielectric constant polymer-ceramic composite. *Composites: Part A*, **2003**, vol. 34, p. 1113-1116
- Riess G.** Interfacial activity of block copolymers. *Thermoplastic elastomers: a comprehensive review*, Munich : Hanser, **1987**, p. 325-349
- Riess G.** Micellization of block copolymers. *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, vol. 28, p. 1107-1170
- Ritzenthaler S., Girard-Reydet E., Pascault J.P.** Influence of epoxy hardener on miscibility of blends of poly(methyl methacrylate) and epoxy networks. *Polymer*, **2000**, vol. 41, p. 6375-6386

**Ritzenthaler S., Court F., David L., Girard-Reydet E., Leibler L., Pascault J.P.** ABC triblock copolymers/epoxy-diamine blends. 1. Keys to achieve nanostructured thermosets. *Macromolecules*, **2002**, vol. 35, p. 6245-6254

**Ritzenthaler S., Court F., David L., Girard-Reydet E., Leibler L., Pascault J.P.** ABC triblock copolymers/epoxy-diamine blends. 2. Parameters controlling the morphologies and properties. *Macromolecules*, **2003**, vol. 36, p. 118-126

**Rodriguez E.L.** Thickening reaction of unsaturated polyester resins with inorganic oxides and the rubber elasticity theory. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1987**, vol. 34, p. 881-886

**Rodriguez E.L.** On the thickening mechanism of unsaturated polyesters by alkaline earth oxides and hydroxides. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1990**, vol. 40, p. 1847-1855

**Rosedale J.H., Bates F.S.** Rheology of ordered and disordered symmetric poly(ethylenepropylene)-poly(ethylethylene) diblock copolymers. *Macromolecules*, **1990**, vol. 23, p. 2329-2338

**Rösler J., Harders H., Bäker M.** Mechanical behaviour of fibre reinforced composites. *Mechanical behavior of engineering materials* (chapitre 9), New York : Springer, **2007**

**Ruffier M., Merle G., Pascault J.P.** Influence of processing conditions on shrinkage behavior of low profile unsaturated polyester resins. I: Systems without fillers. *Polym. Eng. Sci.*, **1993**, vol. 33, p. 466-473

**Ruffier M., Merle G., Pascault J.P., Bouleçane H., Vincent N.** The shrinkage compensation of unsaturated polyester resins - polyvinyl acetate blends polymerization proceeds through fractal morphologies: characterization and simulation. *J. Mater. Sci.*, **1996**, vol. 31, p. 4679-4687

**Ruiz-Perez L., Royston G.J., Fairclough J.P.A., Ryan A.J.** Toughening by nanostructure. *Polymer*, **2008**, vol. 49, p. 4475-4488

**Saito R., Kan W.M.J., Lee L.J.** Thickening behaviour and shrinkage control of low profile unsaturated polyester resins. *Polymer*, **1996**, vol. 37, p. 3567-3576

**Sato C., Watanabe H., Osaki K.** Thermoreversible physical gelation of block copolymers in a selective solvent. *Macromolecules*, **2000**, vol. 33, p. 1686-1691

**Schmitt B.** *Thèse de l'Université de Mayence (Allemagne)*, **1999**

**Scodellaro L.** Endommagement par cavitation du polypropylène renforcé au choc par des particules d'élastomère. *Thèse de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg*, **2001**

**Serrano E., Gérard P., Lortie F., Pascault J.P., Portinha D.** Nanostructuration of unsaturated polyester by all-acrylic block copolymers. 1. Use of high-molecular-weight block copolymers. *Macromol. Mater. Eng.*, **2008**, vol. 293, p. 820-827

- Serré C.** Etude physico-chimique de la surface de matériaux composites thermodurs : cas particulier du BMC. *Thèse de l'Université d'Orléans*, **2000**
- Seyhan A.T., Gojny F.H., Tanoglu M., Schulte K.** Critical aspects related to processing of carbon nanotube/unsaturated thermoset polyester nanocomposites. *Eur. Polym. J.*, **2007**, vol. 43, p. 374-379
- Singh R.P., Zhang M., Chan D.** Toughening of a brittle thermosetting polymer: effects of reinforcement particle size and volume fraction. *J. Mater. Sci.*, **2002**, vol. 37, p. 781-788
- Sinturel C., Vayer M., Erre R., Amenitsch H.** Nanostructured polymers obtained from polyethylene-block-poly(ethylene oxide) block copolymer in unsaturated polyester. *Macromolecules*, **2007**, vol. 40, p. 2532-2538
- Spatorico A.L., Coulter B.** Molecular weight determinations by gel-permeation chromatography and viscometry. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **1973**, vol. 11, p. 1139-1150
- Speelman D.J.** Thickening: mechanisms and control. *Sheet molding compounds: science and technology* (Kia H.G.), Munich : Hanser, **1993**, p. 80-81
- Suspène L., Fourquier D., Yang Y.S.** A novel explanation of the low-profile mechanism for unsaturated polyester resins using phase diagrams. *45<sup>th</sup> Annual Conference, Composites Institute, The Society of the Plastics Industry*, 12-15 février **1990(A)**, session 11-F, p. 1-10
- Suspène L., Gérard J.F., Pascault J.P.** Morphology of unsaturated polyester resin-additive blends. *Polym. Eng. Sci.*, **1990(B)**, vol. 30, p. 1585-1590
- Suspène L., Fourquier D., Yang Y.S.** Application of phase diagrams in the curing of unsaturated polyester resins with low-profile additives. *Polymer*, **1991**, vol. 32, p. 1593-1604
- Thompson Z.J., Hillmyer M.A., Liu J., Sue H.J., Dettloff M., Bates F.S.** Block copolymer toughened epoxy: role of cross-link density. *Macromolecules*, **2009**, vol. 42, p. 2333-2335
- Verghese N.E., Bates F.S., Pham H.Q., White J.E.** Amphiphilic block copolymer-toughened thermoset resins. The Dow Chemical Company, *Brevet international WO 2005 097893A1*, **2005**
- Widmaier J.M., Meyer G.C.** Structural evolution of an ABA poly(styrene-*b*-isoprene) block copolymer with temperature. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **1980**, vol. 18, p. 2217-2225
- Xu L., Lee L.J.** Kinetic analysis and mechanical properties of nanoclay reinforced unsaturated polyester (UP) resins cured at low temperatures. *Polym. Eng. Sci.*, **2005**, vol. 45, p. 496-509
- Yang H., Lee L.J.** Effects of resin chemistry on redox polymerization of unsaturated polyester resins. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, vol. 84, p. 211-227

**Yang Y.S., Lee L.J.** Microstructure formation in the cure of unsaturated polyester resins. *Polymer*, **1988**, vol. 29, p. 1793-1800

**Yang Y.S., Suspène L.** Curing of unsaturated polyester resins: viscosity studies and simulations in pre-gel state. *Polym. Eng. Sci.*, **1991**, vol. 31, p. 321-332

**Yang Y.S., Pascault J.P.** Modeling of unsaturated polyester prepolymer structures. I. Chain branches and overall chain end numbers. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1997(A)**, vol. 64, p. 133-145

**Yang Y.S., Pascault J.P.** Modeling of unsaturated polyester prepolymer structures. II. Hydroxyl and carboxyl functionalities. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1997(B)**, vol. 64, p. 147-156

**Zaske O.C., Goodman S.H.** Unsaturated polyester and vinyl ester resins. *Handbook of thermoset plastics, second edition*, Westwood (New Jersey) : Noyes Publications, **1998**

**Zhang M., Singh R.P.** Mechanical reinforcement of unsaturated polyester by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Mater. Lett.*, **2004**, vol. 58, p. 408-412





## FOLIO ADMINISTRATIF

### THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : LAMY

DATE de SOUTENANCE : 6 septembre 2012

Prénom : Yoann

TITRE :

**Nanostructuration de résines polyester insaturé par des copolymères à blocs : application aux composites SMC et BMC**

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2012-ISAL-0071

Ecole doctorale : Matériaux

Spécialité : Matériaux Polymères et Composites

Cote B.I.U. - Lyon : T 50/210/19 / et bis CLASSE :

RESUME :

La nanostructuration de polymères thermodurcissables par auto-assemblage de copolymères à blocs (BCP) a été particulièrement étudiée au cours de ces dernières années, notamment dans le cas de la ségrégation d'un bloc élastomère dans des réseaux époxy-amine. Les micelles à cœur élastomère formées conduisent en général à une amélioration significative de la ténacité du réseau.

Une étude récente a permis d'étendre cette nanostructuration aux résines polyester insaturé (UPR), par incorporation de copolymères à blocs de types PBA-b-P(MMA-co-DMA) et PBA-b-P(BA-co-DMA). La nanostructuration du réseau polyester est assurée par la ségrégation du bloc élastomère poly(acrylate de butyle), ainsi que par la miscibilité du deuxième bloc dans le réseau grâce à la bonne compatibilité des motifs diméthylacrylamide.

Le but de cette étude est d'étudier le potentiel de ces copolymères à blocs en tant qu'additifs multifonctionnels nanostructurant la matrice polyester insaturé de composites SMC et BMC. Les copolymères à blocs pourraient intervenir comme agents renforçants et anti-retrait dans les composites SMC et BMC, ainsi qu'en tant qu'agents de mûrissement des compounds SMC. Ces nouveaux additifs nanostructurants sont substitués et comparés aux additifs anti-retrait conventionnels PVAc et P(MMA-co-S) incorporés dans les composites SMC et BMC afin de compenser le retrait de la résine polyester. La nanostructuration pourrait engendrer un renforcement des composites (énergie de rupture), ainsi qu'une amélioration de la compensation du retrait et de la qualité d'aspect (tendu de surface) de ces derniers. La nanostructuration des copolymères à blocs dans la résine UP réactive pouvant entraîner par ailleurs une importante augmentation de la viscosité (formation d'un gel), ces additifs pourraient peut-être constituer des agents de mûrissement plus efficaces que l'oxyde de magnésium couramment utilisé à cet effet. Une étude des matrices [UPR + BCP, UPR + PVAc et UPR + P(MMA-co-S)] est réalisée dans un premier temps, les composites BMC et SMC chargés par du carbonate de calcium et renforcés par des fibres de verre étant étudiés par la suite.

En absence de charges et de fibres de verre (matrice seule), la nanostructuration est moins efficace que la macroséparation de phase des additifs conventionnels PVAc et P(MMA-co-S) pour compenser le retrait du réseau polyester, la fraction volumique de nanovides étant inférieure aux fractions volumiques de microvides. Dans un composite en revanche, la présence des charges et des fibres de verre permet une cavitation importante des nanodomains PBA en réponse au retrait de la résine. La nanostructuration conduit alors à une bonne compensation du retrait, meilleure que celle engendrée par le P(MMA-co-S). La compensation du retrait et la qualité d'aspect des composites nanostructurés étudiés restent cependant inférieures à celles des composites conventionnels à base de PVAc.

Au niveau de la matrice seule, la nanostructuration permet d'éviter une diminution conséquente de l'énergie de rupture du réseau polyester et permet même dans certains cas une amélioration significative de cette dernière, alors que les additifs conventionnels engendrent un effondrement de cette propriété en raison des microvides contenus dans leur phase thermoplastique macroséparée. Cette différence est cependant beaucoup moins visible dans le cas des composites, les charges entraînant une fissuration prématurée de la matrice. Un composite nanostructuré peut tout de même présenter un renforcement significatif par rapport aux composites conventionnels en cas de nombreux nanovides de tailles conséquentes qui améliorent la ténacité du matériau.

En ce qui concerne le mûrissement d'un compound SMC par la nanostructuration, la mise en œuvre à chaud du compound (à 60°C maximum) doit procurer à la pâte additivée d'un BCP en solution dans la résine une fluidité suffisante pour couler et imprégner convenablement les fibres de verre. A température ambiante, le compound SMC nanostructuré doit en revanche être suffisamment rigide pour être manipulable. Si la chute de viscosité avec la température d'un système réactif UPR + BCP initialement nanostructuré (passage de la transition ordre-désordre) semble suffisamment importante et abrupte pour une application mûrissement, elle est cependant insuffisante en présence des charges ou alors intervient à une température trop faible en raison de l'influence de ces dernières sur la nanostructuration.

MOTS-CLES : nanostructuration, thermodurcissable, résine polyester insaturé, copolymère à blocs, composite, SMC, BMC, renforcement, compensation du retrait, aspect, mûrissement, nanovides, gel

Laboratoire (s) de recherche :

Ingénierie des Matériaux Polymères, INSA de Lyon

Directeurs de thèse :

Frédéric LORTIE, Jean-François GERARD

Président de jury :

Christophe DERAILE (rapporteur)

Composition du jury :

Jean-François GERARD

Pierre GERARD (Arkema)

Frédéric LORTIE

Christophe PEYRE (MCR)

Christophe SINTUREL (rapporteur)